

Rec'd PCT/PTO 29 SEP 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:)
)
SHIOYA et al) Art Unit:
)
Serial No.: 10/530,730) Examiner:
)
Filed: April 8, 2005)
)
For: SEMICONDUCTOR DEVICE AND)
METHOD OF MANUFACTURING SAME)

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of Japanese Application No. 2002-310113 filed October 24, 2002 and the benefit of the filing date of Japanese Application No. 2003-010026 January 17, 2003, under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act, July 14, 1967), are hereby requested and the right of priority provided in 35 USC 119 is here claimed.

In support of this claim to priority certified copies of said original foreign applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

BACON & THOMAS, PLLC

George A. Loud
Registration No. 25,814

9/29/05
Date

625 Slaters Lane, Fourth Floor
Alexandria, Virginia 22314

42

PCT/JP03/13410

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-010026
[ST. 10/C]: [JP2003-010026]

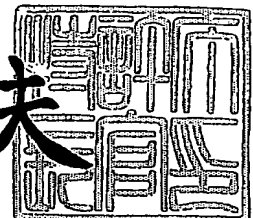
出 願 人
Applicant(s): 株式会社半導体プロセス研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3096387

【書類名】 特許願

【整理番号】 SPL109

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/90

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【請求項の数】 33

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 塩谷 喜美

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 西本 裕子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区港南 2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内

 【氏名】 前田 和夫

【特許出願人】

 【識別番号】 391007873

 【氏名又は名称】 株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

 【識別番号】 100091672

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 3丁目 11番 7号 山西ビル 4階

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岡本 啓三

 【電話番号】 03-3663-2663

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-310113

【出願日】 平成14年10月24日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1.5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

He 、 Ar 、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスを生成する工程と、

前記処理ガスに電力を印加してプラズマを生成する工程と、

前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記成膜ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記処理ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 未満の電力であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記処理ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記処理ガスの圧力を 1.0 Torr 以下に調整することを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記処理ガスの圧力を 0.5 Torr 以下に調整することを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程において、前記低誘電率絶縁膜を 375℃ 以上に昇温することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程の後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、CH₃基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH₃基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H₂O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H₂O の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1 . 5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度 400℃以上で前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程と
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記成膜ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とする請求項 10 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程の後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、CH₃基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記 CH₃基を有する処理ガスは、モノメチルシラン (SiH₃(CH₃))、ジメチルシラン (SiH₂(CH₃)₂)、トリメチルシラン (SiH(CH₃)₃)、或いはテトラメチルシラン (Si(CH₃)₄) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン (Si(CH₃)₃(OCH₃))、ジメチルジメトキシシラン (Si(C

$\text{H}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ 或いはメチルトリメトキシシラン ($\text{TMS}:\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$) のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とする請求項 9 又は 13 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記成膜ガスの圧力を 1.75 Torr 以上に調整することを特徴とする請求項 1 乃至 14 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 16】 前記低誘電率絶縁膜を形成する工程において、前記基板を 25℃ 以上、400℃ 以下に昇温することを特徴とする請求項 1 乃至 15 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は $\text{C}-\text{H}_3$ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 1.2 以上として、成膜ガスを生成する工程と、

基板を 200℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、

前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて前記昇温した基板上にバリア絶縁膜を形成する工程と

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 18】 前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整し、かつ前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 17 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 19】 前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整し、前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 17 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 20】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は C_3H_7 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 1.2 以上として、成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整する工程と、

基板を 200℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、

周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させて第 1 の絶縁膜を形成する工程と、

前記成膜ガスを生成する工程と、

前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整する工程と、

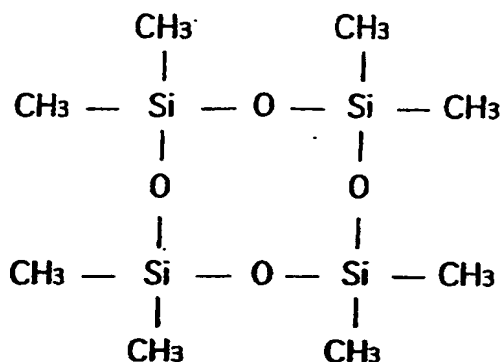
前記基板を 200℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、

周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させて前記第 1 の絶縁膜上に第 2 の絶縁膜を形成し、前記第 1 及び第 2 の絶縁膜からなるバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 21】 前記成膜ガスに、一酸化二窒素 (N_2O) を添加し、又は窒素 (N_2) 或いはアンモニア (NH_3) を添加し、又は一酸化二窒素 (N_2O) とアンモニア (NH_3) を添加することを特徴とする請求項 17 乃至 20 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

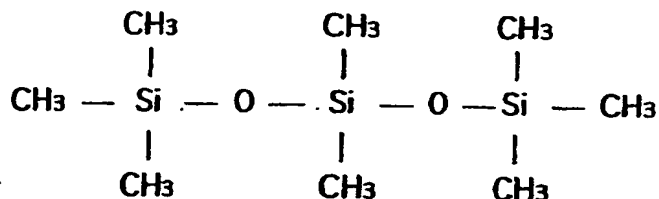
【請求項 22】 前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン ($\text{HMDSO} : (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【化1】



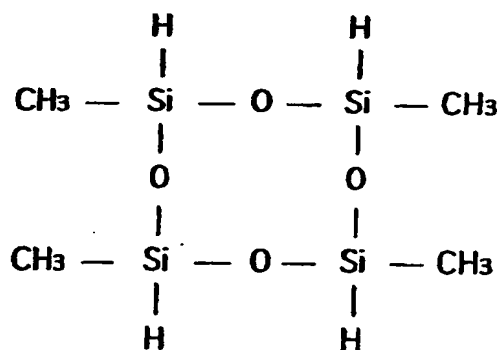
オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【化2】



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

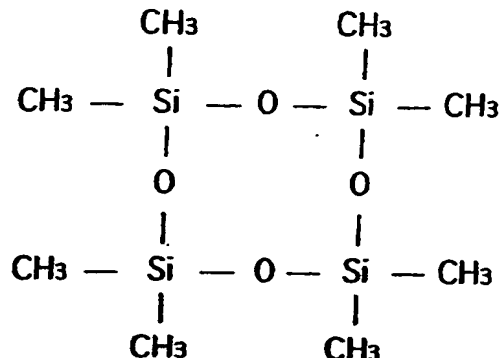
【化3】



のうち何れかであることを特徴とする請求項1乃至21の何れかに記載の半導体装置の製造方法。

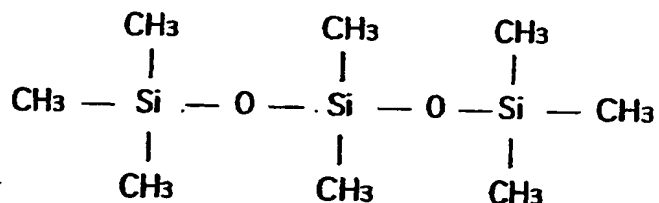
【請求項23】 前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【化 4】



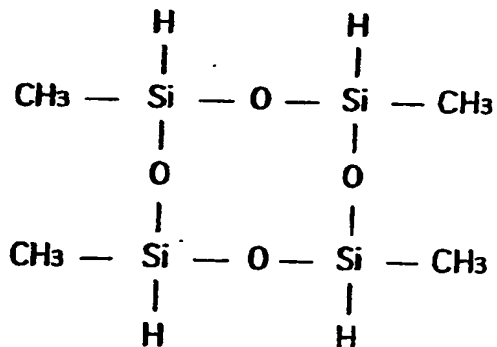
オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【化 5】



又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【化 6】



のうち何れか一の、少なくとも一つの CH_3 基を F で置き換えた化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 21 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 24】 前記 CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物は、モノメチルシラン ($\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$)、ジメチルシラン ($\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$)、トリメチルシラン ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)、或いはテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$)、ジメチルジメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$) 或いはメチルトリメトキシシラン ($\text{TMS}:\text{Si}(\text{C}$

H₃)(OCH₃)₃) のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とする請求項 1 乃至 2 3 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 5】 前記成膜ガスに、C_xH_y (x, y は正の整数)、C_xH_yF_z又はC_xH_yB_z (x, y は 0 (但し、x = y = 0 を除く。) 又は正の整数、z は正の整数) を添加することを特徴とする請求項 1 乃至 2 4 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 6】 前記C_xH_yは、C₂H₄であることを特徴とする請求項 2 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 7】 前記C_xH_yF_zは、C₃F₈、C₄F₈又はC H F₃であることを特徴とする請求項 2 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 8】 前記C_xH_yB_zは、B₂H₆であることを特徴とする請求項 2 5 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 9】 請求項 1 記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

請求項 1 7 又は 2 0 記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程と

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 0】 請求項 1 0 記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、

請求項 1 7 又は 2 0 記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程と

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3 1】 前記低誘電率絶縁膜を形成する工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に曝さずに引き続き、前記バリア絶縁膜を形成する工程を行うことを特徴とする請求項 2 9 又は 3 0 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3 2】 前記基板に銅膜を主とする配線又は電極が形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 1 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法

。

【請求項 3 3】 請求項 1 乃至 3 2 の何れか一に記載の半導体装置の製造

方法により作成されたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳しくは、Cu配線を被覆して低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜が形成された半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路装置の高集積度化、高密度化とともに、データ転送速度の高速化が要求されている。このため、RCディレイタイムの小さい低誘電率を有する絶縁膜（以下、低誘電率絶縁膜と称する。）が用いられている。

【0003】

Cu配線を被覆する層間絶縁膜として低誘電率絶縁膜を用いた場合、低誘電率絶縁膜は多孔性を有するため、Cuが容易に拡散しやすく、絶縁性の低下を招く虞がある。従って、低誘電率絶縁膜とCu配線の間に、Cuの拡散を防止するための絶縁膜（以下、バリア絶縁膜と称する。）を用いることが多い。

【0004】

低誘電率絶縁膜に関しては、シリコン含有有機化合物とN₂Oを含む成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜し、O₂プラズマ処理などを行うことで多孔質化している。また、バリア絶縁膜に関しては、シリコン含有有機化合物とN₂Oを含む成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜している。或いは、形成膜についてCuの拡散に対するバリア性をさらに向上させるため、シリコン含有有機化合物とN₂OにさらにN₂やNH₃などを添加した成膜ガスを用いたプラズマCVD法により成膜している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜においては、窒素を含む成膜ガスに起因して膜中に取り込まれた窒素が問題となっている。以下に、窒素によ

り引き起こされる問題について詳しく説明する。

【0006】

窒素を含む成膜ガスにより成膜された低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜に対してデュアルダマシン法によりビアホールや配線溝を形成する際に、 $0.13\mu\text{m}$ 以下の線幅を露光するKrFやArF用の化学増幅レジストを使用した場合、設計どおりのパターンを形成できないという問題があった。種々の調査によれば、この現象は、低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜中の窒素が放出されて、レジストの架橋反応を過剰に引き起こすことが原因となっていると推定されている。特に、低誘電率絶縁膜及びバリア絶縁膜の成膜ガスの構成ガスとして N_2 や NH_3 などだけでなく N_2O を用いると、この現象が起きる傾向がある。

【0007】

本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、低誘電率絶縁膜又はバリア絶縁膜の成膜において、それぞれの膜の機能を維持しつつ、形成膜中に窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる半導体装置の製造方法及びその方法により作成された半導体装置を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5Torr以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスを生成する工程と、前記処理ガスに電力を印加してプラズマを生成する工程と、前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程とを有することを特徴とし、

請求項2記載の発明は、請求項1記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに印加する電力は周波数1MHz以上の電力であることを特徴とし、

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 未満の電力であることを特徴とし、

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 又は 2 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とし、

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 乃至 4 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスの圧力を 1.0 Torr 以下に調整することを特徴とし、

請求項 6 記載の発明は、請求項 1 乃至 4 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記処理ガスの圧力を 0.5 Torr 以下に調整することを特徴とし、

請求項 7 記載の発明は、請求項 1 乃至 6 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程において、前記低誘電率絶縁膜を 375℃ 以上に昇温することを特徴とし、

請求項 8 記載の発明は、請求項 1 乃至 7 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を前記処理ガスのプラズマに接触させる工程の後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とし、

請求項 9 記載の発明は、請求項 8 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃ 以上に昇温し、 CH_3 基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とし、

請求項 10 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れかーと H_2O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 4 以上とし、かつ圧力を 1.5 Torr 以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度 400℃ 以上で前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程とを有することを特徴とし、

請求項 11 記載の発明は、請求項 10 記載の半導体装置の製造方法に係り、前

記成膜ガスに印加する電力は周波数 1 MHz 以上の電力であることを特徴とし、

請求項 12 記載の発明は、請求項 10 又は 11 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を加熱処理する工程の後、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去することを特徴とし、

請求項 13 記載の発明は、請求項 12 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜の表面層を除去した後、前記低誘電率絶縁膜を大気に触れさせないで引き続き、大気圧中又は減圧中で、前記低誘電率絶縁膜を 375℃以上に昇温し、CH₃基を有する処理ガスに接触させる工程を有することを特徴とし、

請求項 14 記載の発明は、前記 CH₃基を有する処理ガスは、請求項 9 又は 13 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、モノメチルシラン (SiH₃(CH₃))、ジメチルシラン (SiH₂(CH₃)₂)、トリメチルシラン (SiH(CH₃)₃)、或いはテトラメチルシラン (Si(CH₃)₄) のうち何れか一のメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン (Si(CH₃)₃(OCH₃))、ジメチルジメトキシシラン (Si(CH₃)₂(OCH₃)₂) 或いはメチルトリメトキシシラン (TMS:Si(CH₃)(OCH₃)₃) のうち何れか一のアルコキシシランであることを特徴とし、

請求項 15 記載の発明は、請求項 1 乃至 14 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスの圧力を 1.75 Torr 以上に調整することを特徴とし、

請求項 16 記載の発明は、請求項 1 乃至 15 の何れかに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を形成する工程において、前記基板を 25℃以上、400℃以下に昇温することを特徴とし、

請求項 17 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH₃ 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H₂O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H₂O の流量比を 12 以上として、成膜ガスを生成する工程と、基板を 200℃以上、400℃以下に昇温する工程と、前記成膜ガスに電力を印加してプラズマを生成し、反応させて前記昇温した基板上にバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 18 記載の発明は、請求項 17 記載の半導体装置の製造方法に係り、前

記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整し、かつ前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とし、

請求項 19 記載の発明は、請求項 17 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスを生成する工程において前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整し、前記バリア絶縁膜を形成する工程において周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させてバリア絶縁膜を形成することを特徴とし、

請求項 20 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O とを用い、前記シリコン含有有機化合物に対する前記 H_2O の流量比を 1.2 以上として、成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 未満に調整する工程と、基板を 200℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスするとともに前記周波数 1 MHz 未満の電力により前記成膜ガスのプラズマを生成し、反応させて第 1 の絶縁膜を形成する工程と、前記成膜ガスを生成する工程と、前記成膜ガスの圧力を 1.0 Torr 以上に調整する工程と、前記基板を 200℃ 以上、400℃ 以下に昇温する工程と、周波数 1 MHz 未満の電力を前記基板に印加して該基板をバイアスし、かつ前記周波数 1 MHz 未満の電力又は周波数 1 MHz 以上の電力のうち少なくとも該周波数 1 MHz 以上の電力を前記圧力 1.0 Torr 以上に調整された成膜ガスに印加してプラズマを生成し、反応させて前記第 1 の絶縁膜上に第 2 の絶縁膜を形成し、前記第 1 及び第 2 の絶縁膜からなるバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

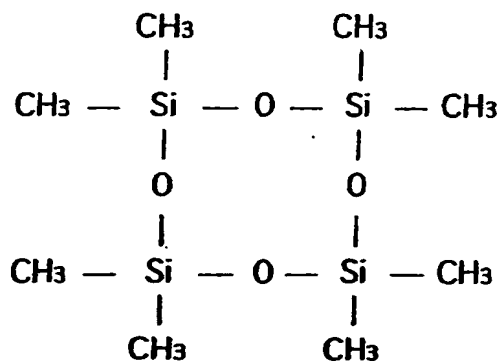
請求項 21 記載の発明は、請求項 17 乃至 20 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに、一酸化二窒素 (N_2O) を添加し、又は窒

素 (N₂) 或いはアンモニア (NH₃) を添加し、又は一酸化二窒素 (N₂O) とアンモニア (NH₃) を添加することを特徴とし、

請求項 22 記載の発明は、請求項 1 乃至 21 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【0009】

【化 7】

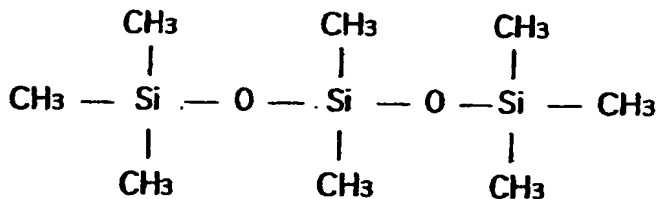


【0010】

オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【0011】

【化 8】

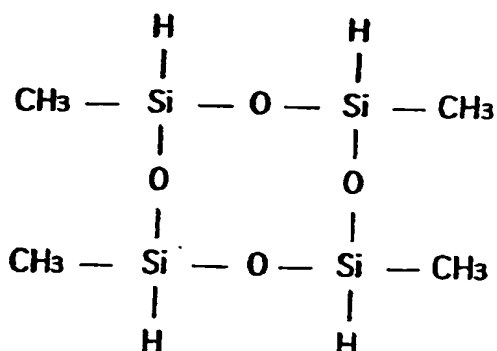


【0012】

又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【0013】

【化 9】



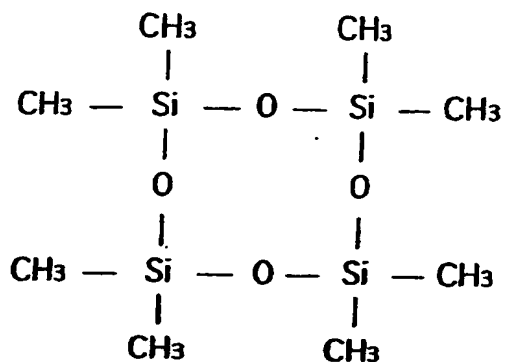
【0014】

のうち何れか一であることを特徴とし、

請求項 23 記載の発明は、請求項 1 乃至 21 の何れか一に記載の半導体装置の製造方法に係り、前記シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物は、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【0015】

【化 10】

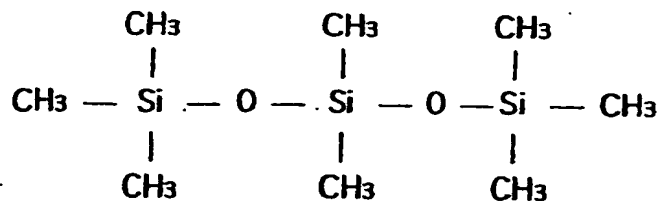


【0016】

オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【0017】

【化 11】

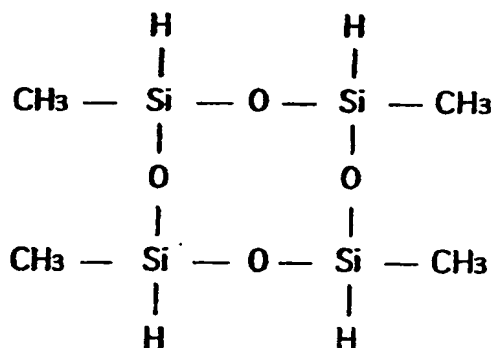


【0018】

又は、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【0019】

【化 12】



【0020】

のうち何れか一の、少なくとも一つの CH_3 基を F で置き換えた化合物であることを特徴とし、

請求項 24 記載の発明は、請求項 1 乃至 23 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物は、モノメチルシラン ($\text{SiH}_3(\text{CH}_3)$)、ジメチルシラン ($\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$)、トリメチルシラン ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$)、或いはテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) のうち何れかーのメチルシラン、又はトリメチルメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)$)、ジメチルジメトキシシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$) 或いはメチルトリメトキシシラン ($\text{TMS}:\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$) のうち何れかーのアルコキシシランであることを特徴とし、

請求項 25 記載の発明は、請求項 1 乃至 24 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記成膜ガスに、 C_xH_y (x, y は正の整数)、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ (x, y は 0 (但し、 $x = y = 0$ を除く。) 又は正の整数、 z は正

の整数)を添加することを特徴とし、

請求項 26 記載の発明は、請求項 25 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 C_xH_y は、 C_2H_4 であることを特徴とし、

請求項 27 記載の発明は、請求項 25 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 $C_xH_yF_z$ は、 C_3F_8 、 C_4F_8 又は CHF_3 であることを特徴とし、

請求項 28 記載の発明は、請求項 25 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記 $C_xH_yB_z$ は、 B_2H_6 であることを特徴とし、

請求項 29 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、請求項 1 記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、請求項 17 又は 20 記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 30 記載の発明は、半導体装置の製造方法に係り、請求項 10 記載の半導体装置の製造方法により低誘電率絶縁膜を形成する工程と、請求項 17 又は 20 記載の半導体装置の製造方法によりバリア絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とし、

請求項 31 記載の発明は、請求項 29 又は 30 記載の半導体装置の製造方法に係り、前記低誘電率絶縁膜を形成する工程の後、前記低誘電率絶縁膜を大気に曝さずに引き続き、前記バリア絶縁膜を形成する工程を行うことを特徴とし、

請求項 32 記載の発明は、請求項 1 乃至 31 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法に係り、前記基板に銅膜を主とする配線又は電極が形成されていることを特徴とし、

請求項 33 記載の発明は、半導体装置に係り、請求項 1 乃至 32 の何れかーに記載の半導体装置の製造方法により作成されたことを特徴としている。

【0021】

以下に、上記本発明の構成に基づく作用について説明する。

【0022】

本発明によれば、酸化性ガスとして、 N_2O の代わりに H_2O を用いているため、形成膜中には窒素が含まれない。 O_2 など窒素を含まない他の酸化性ガスを用いずに、 H_2O を用いるのは、比較的膜質の良い膜を形成することができるため

である。特に、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば4以上と高めると、さらに膜質の良い膜を形成することができる。

【0023】

一方、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を高めると、比誘電率(k)も高くなる傾向にある。それを抑えるため、プラズマCVD法により低誘電率絶縁膜を成膜する際には、成膜ガスのプラズマ化周波数を1MHz以上と高くし、かつガス圧力を1.5Torr以上と高くする。好ましくは1.75Torr以上とする。さらに、同じ理由で、成膜中、基板温度を400℃以下と低くする。

【0024】

この場合、形成膜中に結合が弱いと考えられるC-HやO-Hなどが多く含まれるため、比誘電率が2.6乃至2.7とSOD膜(Spin On Dielectrics)と比べてまだ高い。従って、成膜後に、形成膜に対してプラズマ処理又はアニール処理を行って、C-HやO-Hなどを排出する。

【0025】

プラズマ処理においては、例えば、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスを生成する。さらに、ガス圧力を例えば、1Torr以下、好ましくは0.5Torr以下に調整する。そして、その処理ガスに電力を印加してプラズマを生成する。その処理ガスのプラズマを温度375℃以上(400乃至450℃の範囲が好ましい)に昇温した低誘電率絶縁膜に接触させる。調査によれば、He、Ar、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスに電力を印加して生成したプラズマを用いることで、形成膜の比誘電率をより低減させることができる。特に、ガス圧力を1Torr以下に調整した処理ガスに周波数1MHz未満の電力を印加して生成したプラズマを用いるとより一層有効である。更に、処理中に低誘電率絶縁膜を温度375℃以上に昇温しているのは、プラズマによっては排出し切れない膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0026】

また、アニール処理においては、窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中で、温度400℃以上で低誘電率絶縁膜を加熱処理する。窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気

気中でアニール処理しているのは、膜の酸化を防止するためである。また、温度 400℃以上でアニール処理しているのは、プラズマを用いなくとも膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0027】

プラズマ処理又はアニール処理を終えた状態では、形成膜の表面は密度が高く緻密化しており比誘電率も高くなっている。一方形成膜の内部は多孔質化しており、吸湿性が高い可能性がある。従って、 NF_3 等のプラズマガスにより比誘電率の高い形成膜の表面層を除去して比誘電率を下げる。その後、吸湿性が高い可能性がある形成膜に対して、形成膜を大気に曝さないで引き続き、さらに大気圧中又は減圧中、375℃以上に昇温し、 CH_3 基を有する処理ガスを接触させることで、耐湿性を向上させることができる。

【0028】

これにより、低誘電率絶縁膜において、2.4乃至2.5と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【0029】

さらに、成膜ガスの構成ガスとして、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物を用いるのは、化合物中に既に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ を含んでいるので、形成膜中に $\text{Si}-\text{O}$ 結合がそのまま取り込まれるため、酸素の余分な反応を抑えることができるからであり、また、形成膜を安定させることができるからである。さらに、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の、少なくとも一つの CH_3 基をFで置き換えた化合物を用いることで、形成膜中にFを含ませて、より低誘電率化を図ることができる。

【0030】

また、成膜ガスの構成ガスとして、 CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物を用いるのは、形成膜中に CH_3 基が多く含まれると Si が CH_3 基で終端され、空孔が形成されて誘電率を低くできるためである。

【0031】

また、低誘電率絶縁膜の成膜ガスに C_xH_y (x , y は正の整数)、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$

又は $C_xH_yB_z$ (x, y は 0 (但し、 $x=y=0$ を除く。) 又は正の整数、 z は正の整数) を添加して成膜することで、低誘電率絶縁膜とバリア絶縁膜とを積層した構造においてバリア絶縁膜を選択的にエッチングする際に、バリア絶縁膜のエッチャントに対して低誘電率絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。特に、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z$ を用いることで、エッチング耐性を確保するとともに、形成膜中に F や B を含ませてより低誘電率化を図ることができる。

【0032】

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるバリア絶縁膜においても、低誘電率絶縁膜の場合と同様に、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と酸化性ガスとして H_2O を用いているが、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば 12 以上と高めるとともに、ガス圧力を 1.0 Torr 以下と低くする。また、成膜中の基板温度を 200 乃至 400℃ とする。なお、成膜ガスのプラズマ化周波数は 1 MHz 以下と低くしてもよいし、1 MHz 以上と高くしてもよい。以上の成膜条件とすることで、低誘電率絶縁膜と比べて、比誘電率は多少高くなるが、Cu の拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成することができる。しかも、バリア絶縁膜中に窒素を含まないようにすることが可能である。

【0033】

また、バリア絶縁膜については、成膜ガスに窒素含有ガス、例えば一酸化二窒素 (N_2O)、窒素 (N_2) 或いはアンモニア (NH_3) などを適宜組み合わせて添加し、レジストの架橋反応に影響を与えない程度に形成膜に微量含ませることも可能である。これにより、Cu の拡散を阻止する機能をさらに高めることが可能である。

【0034】

また、バリア絶縁膜の成膜ガスに、 C_xH_y (x, y は正の整数)、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z$ (x, y は 0 (但し、 $x=y=0$ を除く。) 又は正の整数、 z は正の整数) を添加して成膜することで、バリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とを積層した構造において低誘電率絶縁膜を選択的にエッチングする際に、低誘電率絶縁膜のエッチャントに対してバリア絶縁膜のエッチング耐性を確保することができ

る。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(本発明の実施の形態である成膜方法に用いるプラズマCVD／処理装置の説明)

図1は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に用いられる平行平板型のプラズマCVD／処理装置101の構成を示す側面図である。

【0036】

このプラズマCVD／処理装置101は、プラズマガスにより基板21上にバリア絶縁膜や低誘電率絶縁膜を形成する場所であり、形成膜を後処理する場所でもある成膜／処理部101Aと、成膜ガス及び処理ガスを構成する複数のガスの供給源を有する成膜ガス／処理ガス供給部101Bとから構成されている。

【0037】

成膜／処理部101Aは、図1に示すように、減圧可能なチャンバ1を備え、チャンバ1は排気配管4を通して排気装置6と接続されている。排気配管4の途中にはチャンバ1と排気装置6の間の導通／非導通を制御する開閉バルブ5が設けられている。チャンバ1にはチャンバ1内の圧力を監視する不図示の真空計などの圧力計測手段が設けられている。

【0038】

チャンバ1内には対向する一対の上部電極2と下部電極3とが備えられ、上部電極2に周波数13.56MHzの高周波電力を供給する高周波電力供給電源(RF電源)7が接続され、下部電極3に周波数380kHzの低周波電力を供給する低周波電力供給電源8が接続されている。これらの電源7、8のうち少なくとも高周波電力供給電源7から上部電極2に高周波電力(PHF)を供給し、又は低周波電力供給電源8から下部電極3に低周波電力(PLF)を供給して、成膜ガス等をプラズマ化する。上部電極2、下部電極3及び電源7、8が成膜ガス等をプラズマ化するプラズマ生成手段を構成する。

【0039】

なお、下部電極 3 には、周波数 380 kHz のみならず、周波数 100 kHz 以上、1 MHz 未満の低周波電力を印加することができるし、また、下部電極 3 に対向する上部電極 2 には、周波数 13.56 MHz のみならず、周波数 1 MHz 以上の高周波電力を印加してもよい。さらに、図 1 では上部電極 2 に高周波電源が接続され、下部電極 3 に低周波電源が接続されているが、高周波電源 7 は上部電極 2 に限らず、上部電極 2 又は下部電極 3 の何れかに接続され、かつ低周波電源 8 は下部電極 3 に限らず、他の電極に接続されていれば、この発明の目的を達成することができる。

【0040】

上部電極 2 は成膜ガス等の分散具を兼ねている。上部電極 2 には複数の貫通孔が形成され、下部電極 3 との対向面における貫通孔の開口部が成膜ガス等の放出口（導入口）となる。この成膜ガス等の放出口は成膜ガス／処理ガス供給部 101 B と配管 9 a で接続されている。また、場合により、上部電極 2 には図示しないヒータが備えられることもある。成膜中に上部電極 2 を温度凡そ 100℃程度に加熱しておくことにより、成膜ガス等の反応生成物からなるパーティクルが上部電極 2 に付着するのを防止するためである。

【0041】

下部電極 3 は基板 21 の保持台を兼ね、また、保持台上の基板 21 を加熱するヒータ 12 を備えている。

【0042】

成膜ガス／処理ガス供給部 101 B には、成膜ガスの供給源として、 H_2O の供給源と、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物の供給源と、 C_xH_y 、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z$ の供給源と、一酸化二窒素 (N_2O) の供給源と、アンモニア (NH_3) の供給源と、窒素 (N_2) の供給源とが設けられている。また、処理ガスの供給源として、 He 、 $He-H_2$ 、 Ar 、 $Ar-H_2$ 、 H_2 、重水素の供給源と、図示しない NF_3 の供給源と、 CH_3 基を有する処理ガスの供給源とが設けられている。なお、 CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物の供給源と CH_3 基を有する処理ガスの供給源とは共通となっており、図 1 では CH_3 基を有するガスの供給源で表している。また、窒素 (N

2) の供給源は成膜ガスの供給源と、処理ガスの供給源を兼ねている。

【0043】

これらのガスは適宜分岐配管 9 b 乃至 9 i 及びこれらすべての分岐配管 9 b 乃至 9 i が接続された配管 9 a を通して成膜／処理部 101 A のチャンバ 1 内に供給される。分岐配管 9 b 乃至 9 i の途中に流量調整手段 11 a 乃至 11 h や、分岐配管 9 b 乃至 9 i の導通／非導通を制御する開閉手段 10 b 乃至 10 q が設置され、配管 9 a の途中に配管 9 a の閉鎖／導通を行う開閉手段 10 a が設置されている。なお、図 1 には NF_3 の供給源や配管を示していないが、上記他のガスの配管系と同じような構成となっている。

【0044】

以上のような成膜／処理装置 101 によれば、成膜ガスの供給源として、 H_2O の供給源と、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は NF_3 の供給源と、 CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物の供給源と、 C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ の供給源と、一酸化二窒素 (N_2O) の供給源と、アンモニア (NH_3) の供給源と、窒素 (N_2) の供給源とを備えている。また、処理ガスの供給源として、窒素 (N_2) の供給源と、 He 、 He-H_2 、 Ar 、 Ar-H_2 、 H_2 、 NF_3 の供給源と、重水素の供給源と、 CH_3 基を有する処理ガスの供給源とを備えている。さらに成膜ガス及び処理ガスをプラズマ化するプラズマ生成手段 2、3、7、8 を備えている。

【0045】

これにより、低誘電率を有するシリコン酸化からなる低誘電率絶縁膜 (Low-k 膜) の成膜と、以下に説明する低誘電率絶縁膜の成膜後のプラズマ処理又はアニール処理、表面層除去処理及び耐水性処理と、 Cu の拡散を防止するバリア機能を有するシリコン酸化膜又はシリコン酸化窒化膜からなる Cu バリア絶縁膜の成膜とを、同一のチャンバ内で連続して行うことができる。

(本発明の実施の形態である半導体装置の製造方法の説明)

次に、この発明の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜と Cu バリア絶縁膜の成膜方法について説明する。

【0046】

低誘電率絶縁膜とCuバリア絶縁膜とでは、成膜条件のほかに、膜形成の全体の工程が異なる。即ち、耐湿性に優れ、かつ低誘電率を有し、窒素を含まない、或いは窒素を微量に含む低誘電率絶縁膜（Low-k膜）の作成には、図2（a）に示すように、成膜工程と、成膜後の形成膜の処理工程（プラズマ処理又はアニール処理、必要により、表面層除去処理、耐水性処理）が必要となる。また、銅の拡散防止機能に優れ、窒素を含まない、或いは窒素を微量に含むCuバリア絶縁膜の作成では、図2（b）に示すように、基本的に成膜工程だけでよく、成膜後の形成膜の処理工程は必須ではない。

【0047】

まず、成膜条件のうち、低誘電率絶縁膜、及びCuバリア絶縁膜の成膜ガスを構成する、特に有効なガスの組み合わせについて、図3を参照して説明する。

【0048】

この図3は、低誘電率絶縁膜（Low-k膜）、及びCuバリア絶縁膜を形成するための成膜ガスを構成する各ガスの組み合わせについて示す表である。以下に、図3の形成膜の表示に従って具体的に成膜ガスの特に有効な構成を列挙する。

【0049】

（i）低誘電率絶縁膜を形成する成膜ガスの構成ガス

（1）、（3） H_2O ／シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物

（2）、（4） H_2O ／シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物／ C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$

（ii）Cuバリア絶縁膜を形成する成膜ガスの構成ガス

（5） H_2O ／シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物

（6） H_2O ／シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物／ C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$

（7） H_2O ／シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物／ N_2O

（8） H_2O ／シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基

を有するシリコン含有有機化合物/ C_xH_y 、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z/N_2O$

(9) H_2O /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物/ NH_3

(10) H_2O /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物/ C_xH_y 、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z/NH_3$

(11) H_2O /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物/ N_2

(12) H_2O /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物/ C_xH_y 、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z/N_2$

(13) H_2O /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物/ N_2O/NH_3

(14) H_2O /シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物/ C_xH_y 、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z/N_2O/NH_3$

次に、上記以外の成膜条件、及び膜形成の全体の工程を説明するとともに、上記を含む成膜条件、及び膜形成の全体の工程を採用した理由、又は効果とを説明する。

【0050】

低誘電率絶縁膜の形成においては、形成膜中に窒素が含まれないようにするため、酸化性ガスとして N_2O の代わりに H_2O を用いている。 O_2 など窒素を含まない他の酸化性ガスを用いずに、 H_2O を用いるのは、比較的膜質の良い膜を形成することができるためである。特に、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば4以上と高めると、さらに膜質の良い膜を形成することができる。

【0051】

一方、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を高めると、比誘電率(k)も高くなる傾向にある。それを抑えるため、プラズマCVD法により低誘電率絶縁膜を成膜する際には、成膜ガスのプラズマ化周波数を1MHz以上と高くし、かつガス圧力を1.5Torr以上、好ましくは1.75Torr以上と高くする

。さらに、同じ理由で、成膜中、基板温度を 400℃以下と低くする。

【0052】

この場合、形成膜中に結合が弱いと考えられる C-H などが多く含まれるため、比誘電率が 2.6 乃至 2.7 と、SOD 膜 (Spin On Dielectrics) と比べてまだ高い。従って、成膜後に、形成膜に対してプラズマ処理又はアニール処理を行って、C-H などを排出し、比誘電率をさらに低減させる。

【0053】

プラズマ処理においては、例えば、He、Ar、H₂又は重水素のうち少なくとも何れか一を含むガスを準備し、ガス圧力を 1Torr 以下、好ましくは 0.5Torr 以下に調整して、処理ガスを生成する。そして、その処理ガスに電力を印加してプラズマ化する。その第1の処理ガスのプラズマに、低誘電率絶縁膜を温度 375℃以上、好ましくは 400 乃至 450℃の範囲に昇温して接触させる。調査によれば、He、Ar、H₂又は重水素のうち少なくとも何れか一を含み、ガス圧力を 1Torr 以下に調整した第1の処理ガスに電力、好ましくは周波数 1MHz 以上の電力を印加して生成したプラズマを用いることで、形成膜の比誘電率をより低減させることができる。この場合、低誘電率絶縁膜を温度 375℃以上に昇温しているのは、プラズマによっては排出し切れない形成膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0054】

また、アニール処理においては、窒素ガス又は不活性ガス (Ar、He など) の雰囲気中で、温度 400℃以上で低誘電率絶縁膜を加熱処理する。窒素ガス又は不活性ガスの雰囲気中でアニール処理しているのは、低誘電率絶縁膜の酸化を防止するためである。また、温度 400℃以上でアニール処理しているのは、プラズマを用いなくても形成膜中の水分その他等を十分に排出するためである。

【0055】

プラズマ処理又はアニール処理を終えた状態では、形成膜の表層は密度が高く緻密化しており比誘電率も高くなっている。調査によれば、形成膜の表層の密度は 2.2 g/cm³で、屈折率は凡そ 1.6 であった。一方、形成膜の内部は多孔質化しており、吸湿性が高い可能性がある。従って、NF₃等のプラズマガス

により比誘電率の高い形成膜の表面層を除去して形成膜の比誘電率を下げる。その後、吸湿性が高い可能性がある形成膜に対して、大気に曝さないで引き続き、さらに大気圧中又は減圧中、375℃以上に昇温した状態でCH₃基を有する処理ガスを接触させて耐湿性を向上させている。具体的には、CH₃基を有する処理ガス、例えばHMDSOを流量50sccm以上とし、ガス圧力を1Torr以上として、1分間程度以上処理する。

【0056】

これにより、低誘電率絶縁膜において、2.4乃至2.5と低い比誘電率で、耐湿性に優れた特性を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【0057】

さらに、成膜ガスの構成ガスとして、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物を用いている。その理由は、化合物中に既にSi-O-Siを含んでいるので、形成膜中にSi-O結合がそのまま取り込まれるため、酸素の余分な反応を抑えることができるからであり、また、形成膜を安定させることができるからである。さらに、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物の、少なくとも一つのCH₃基をFで置き換えた化合物を用いてもよい。形成膜中にFを含ませて、より低誘電率化を図るためである。

【0058】

また、低誘電率絶縁膜の成膜ガスに、C_xH_y (x, yは正の整数)、C_xH_yF_z又はC_xH_yB_z (x, yは0 (但し、x=y=0を除く。)又は正の整数、zは正の整数)を添加してもよい。これにより、低誘電率絶縁膜とCuバリア絶縁膜とを積層した構造においてCuバリア絶縁膜を選択的にエッチングする際に、Cuバリア絶縁膜のエッチャントに対して低誘電率絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。特に、C_xH_yF_z又はC_xH_yB_zを用いることで、エッチング耐性を確保するとともに、形成膜中にF又はBを含ませて、より低誘電率化を図ることができる。

【0059】

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるCuバリア絶縁膜においても、低誘電率

絶縁膜の場合と同様に、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物と酸化性ガスとして H_2O を用いるが、低誘電率絶縁膜の場合と異なり、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を、例えば1.2以上と高める。この場合、ガス圧力に関しては、印加する電力のプラズマ化周波数が1MHz未満の場合、1.0Torr未満と低くし、プラズマ化周波数が1MHz以上で周波数1MHz未満のバイアス電力を印加している場合、1.0Torr以上と高くする。また、成膜中の基板温度を200乃至400℃とする。以上の成膜条件により、比誘電率は多少高くなるが、Cuの拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成することができる。しかも、Cuバリア絶縁膜中に窒素を含まないようにすることが可能である。

【0060】

或いは、Cuバリア絶縁膜については、レジストの架橋反応に影響を与えない程度に形成膜に窒素を含むように、成膜ガスに窒素含有ガス、例えば一酸化二窒素(N_2O)、窒素(N_2) 或いはアンモニア(NH_3)などを適宜組み合わせ、微量添加することも可能である。これにより、Cuの拡散を阻止する機能をさらに高めることが可能である。

【0061】

また、Cuバリア絶縁膜の成膜ガスに、 C_xH_y (x, y は正の整数)、 $C_xH_yF_z$ 又は $C_xH_yB_z$ (x, y は0 (但し、 $x=y=0$ を除く。)又は正の整数、 z は正の整数)を添加してもよい。これにより、Cuバリア絶縁膜と低誘電率絶縁膜とを積層した構造において低誘電率絶縁膜を選択的にエッチングする際に、低誘電率絶縁膜のエッチャントに対してCuバリア絶縁膜のエッチング耐性を確保することができる。

【0062】

なお、低誘電率絶縁膜を形成した後に、引き続き、その上にCuバリア絶縁膜を形成する場合、大気圧中又は減圧中で耐水性処理後に、大気に曝さないで引き続き、Cuバリア絶縁膜の成膜を行うことが好ましい。低誘電率絶縁膜が大気中の水分を吸収して比誘電率が高くなるのを防止するためである。

【0063】

次に、本発明に用いる成膜ガスである、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物や、 C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ 又は $\text{C}_x\text{H}_y\text{B}_z$ 及び成膜後の処理に用いる、 CH_3 基を有する処理ガスについて説明する。

【0064】

代表例として以下に示すものを用いることができる。

【0065】

(i) シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物

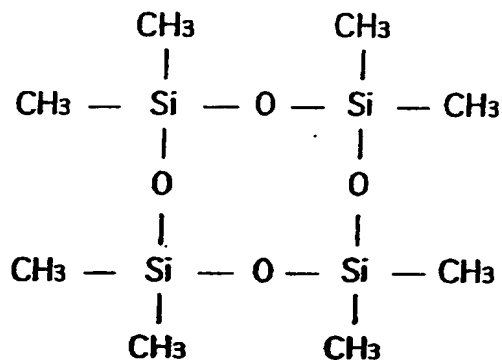
(a) Fを含まない化合物

ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)

【0066】

【化13】

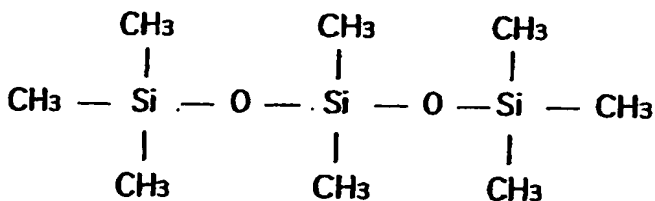


【0067】

オクタメチルトリシロキサン (OMTS)

【0068】

【化14】

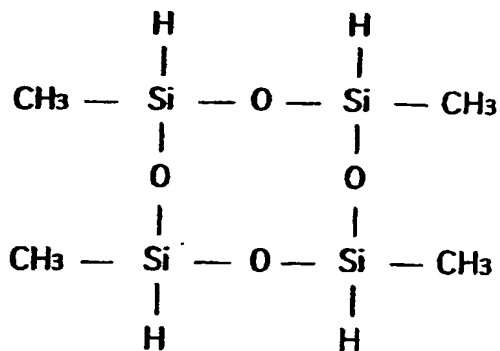


【0069】

テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)

【0070】

【化15】



【0071】

(b) Fを含む化合物

上記 (a) の化合物において、少なくとも一つのメチル基 (CH₃) を F に置き換えた化合物

(ii) C_xH_y、C_xH_yF_z又はC_xH_yB_z(a) C_xH_yC₂H₄(b) C_xH_yF_zC₃F₈C₄F₈CHF₃(c) C_xH_yB_zB₂H₆(iii) CH₃基を有するシリコン含有有機化合物及びCH₃基を有する処理ガス

(a) 上記 (i) のシリコン含有有機化合物

(b) メチルシラン (SiH_n(CH₃)_{4-n}: n = 0 乃至 3)モノメチルシラン (SiH₃(CH₃))ジメチルシラン (SiH₂(CH₃)₂)トリメチルシラン (SiH(CH₃)₃)テトラメチルシラン (Si(CH₃)₄)

(c) アルコキシ結合を有する化合物

ジメチルジメトキシシラン $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2)$ ジメチルジエトキシシラン $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)$ メチルトリメトキシシラン $(\text{TMS}:\text{SiH}(\text{OCH}_3)_3)$

次に、上記プラズマCVD装置を用いてこの発明の成膜方法により形成されたシリコン含有絶縁膜の比誘電率、屈折率及びリーク電流密度を調査した結果について説明する。

【0072】

(1) 第1実施例

第1実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の一例である。試料は、銅配線が形成された基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。H₂Oガス流量依存性を調べるため、H₂Oガス流量を変化させた。

【0073】

シリコン酸化膜の成膜前に前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。処理方法は、平行平板型プラズマ励起CVD装置を用い、NH₃を流量500 sccmで導入してガス圧力を1 Torrに調整し、周波数13.56 MHzで100 W程度の電力を10秒印加してNH₃をプラズマ化し、基板を375℃に加熱した状態でそのプラズマに接触させた。

【0074】

(成膜条件 I)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

H₂Oガス流量：200～1800 sccm

ガス圧力：1.75 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力(380KHz) PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚: 700 nm

このシリコン酸化膜について、成膜直後における形成膜の比誘電率 ($k(1\text{MHz})$) と屈折率の H_2O ガス流量依存性を調査した結果を図 4 に示す。図 4 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は H_2O ガス流量 (sccm) を示す。

【0075】

比誘電率 ($k(1\text{MHz})$) は、シリコン酸化膜に直流電圧を印加し、その直流電圧に周波数 1MHz の信号を重畳した $C-V$ 測定法により容量を測定し、その容量値から算出した。また、屈折率は、エリプソメータで 6328 オングストロームの He-Ne レーザを用いて測定した。以下の実施例でも同じ。

【0076】

なお、屈折率を測定しているのは、以下のように、 $C-H$ 、 $O-H$ などに起因するイオン分極及び配向分極の大きさを評価できるためである。高い周波数の光で測定しているため、イオン分極や配向分極を除いた電子分極の大きさ k_e (屈折率 n の 2 乗と表される。)を知ることができる。従って、上記比誘電率 ($k(1\text{MHz})$) 及び電子分極 (k_e) により、 $k(1\text{MHz}) = k_e(\text{電子分極}) + k_i(\text{イオン分極}) + k_o(\text{配向分極})$ の式から、 $k_i(\text{イオン分極}) + k_o(\text{配向分極})$ の大きさを知ることができる。さらに、イオン分極 k_i は、 FT-IR のデータから $K-K$ 変換 (クラマースクロニッヒ変換) を使って計算することができるので、配向分極 k_o のみの大きさも知ることができる。

【0077】

図 4 によれば、成膜直後で、凡そ 2.9 とかなり低い比誘電率が得られた。比誘電率に関し、 H_2O ガス流量に対する依存性は小さく、 H_2O ガス流量 200 乃至 1800 sccm の範囲であまり変化はなかった。その H_2O ガス流量の 200 sccm 以上という調査範囲が、低誘電率絶縁膜に関し、シリコン含有有機化合物に対する H_2O ガスの流量比を 4 以上とした根拠である。

【0078】

なお、屈折率は、 H_2O ガス流量に対する依存性は小さく、 1.38 乃至 $1.$

3.9 程度であり、比誘電率と屈折率の 2 乗（約 1.9）の差は 1 以上有り、比較的大きい。

【0079】

（2）第 2 実施例

第 2 実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の他の一例である。試料は、第 1 実施例と同じ基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。C₄F₈ ガス流量依存性を調べるため、C₄F₈ ガス流量を変化させた。第 2 実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第 1 実施例と同様な条件で前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。

【0080】

（成膜条件 II）

（i）成膜ガス条件

HMDSO ガス流量：50 sccm

H₂O ガス流量：1000 sccm

C₄F₈ ガス流量：0～50 sccm

ガス圧力：1.5 Torr

（ii）プラズマ化条件

高周波電力 (13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力 (380KHz) PLF：0 W

（iii）基板加熱温度：375℃

（iv）成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：500 nm

このシリコン酸化膜について、成膜直後の形成膜の比誘電率（k）と屈折率の C₄F₈ ガス流量依存性を調査した結果を図 5 に示す。図 5 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は C₄F₈ ガス流量（sccm）を示す。

【0081】

図 5 によれば、第 1 実施例の成膜ガスに C₄F₈ ガスを添加しているが、比誘電

率は第1実施例とほぼ同じく、凡そ2.9であった。比誘電率に関し、 C_4F_8 ガス流量に対する依存性は少なく、 C_4F_8 ガス流量0乃至50 sccmの範囲であまり変化はなかった。

【0082】

なお、屈折率は1.37乃至1.39が得られた。比誘電率と屈折率の2乗の差は第1実施例と同じ程度あり、比較的大きい。

【0083】

(3) 第3実施例

第3実施例の絶縁膜は低誘電率絶縁膜の他の一例である。ここでは、成膜後のHe- H_2 プラズマ処理の前後での特性変動（比誘電率、屈折率）について調査した。試料は、第1実施例と同じ基板の上に低誘電率絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成した。そのシリコン酸化膜は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。 H_2O ガス流量依存性を調べるため、 H_2O ガス流量を変化させた。第3実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で前処理を行い、銅配線の表面酸化膜を除去した。

【0084】

(成膜条件III)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

H_2O ガス流量：200～1400 sccm

ガス圧力：2.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力(380KHz) PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：200℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：700 nm

(プラズマ処理条件I)

(i) 雰囲気

ガス：He に H_2 を 3 % 混合させたガス (He- H_2 (3 %)) と表示)

ガス圧力：0.5 Torr

(ii) プラズマ化条件

PHF: 400 W

(iii) 基板加熱温度：375 °C

(iv) 処理時間：2 分

図 6 は、上記成膜条件 III により成膜したシリコン酸化膜について、上記プラズマ処理条件 I でプラズマ処理した前後での特性 (比誘電率、屈折率) 変動について調査した結果を示すグラフである。図 6 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は H_2O ガス流量 (sccm) を示す。図中、●印は成膜後、プラズマ処理前の形成膜の比誘電率を示し、○印はプラズマ処理後の形成膜の比誘電率を示す。◆印は成膜後、プラズマ処理前の形成膜の屈折率を示し、◇印はプラズマ処理後の形成膜の屈折率を示す。

【0085】

図 6 によれば、成膜直後の比誘電率凡そ 2.9 であったものが、プラズマ処理後に凡そ 2.47 に低減した。この場合も、比誘電率は H_2O ガス流量に対する依存性は少なく、 H_2O ガス流量 200 乃至 1400 sccm の範囲であまり変化はなかった。このように、プラズマ処理による比誘電率低減の効果は著しい。

【0086】

一方、成膜直後の屈折率凡そ 1.4 であったものが、プラズマ処理後に凡そ 1.51 に増加した。また、 H_2O ガス流量に対する依存性は少なかった。従って、プラズマ処理により比誘電率と屈折率の 2 乗 (約 2.3) の差は小さくなった。この結果より、電子分極は少し増加するが、それ以上に、結合が弱いと考えられる C-H や O-H に起因するイオン分極及び配向分極は減少していることが確認できた。即ち、プラズマ処理により C-H や O-H が形成膜から除去されて比誘電率が低減することを確認できた。

【0087】

(4) 第 4 実施例

第4実施例の絶縁膜はCuバリア絶縁膜の一例である。試料は、図11に示すように、銅膜31の上にCuバリア絶縁膜であるシリコン酸化膜32を形成した。そのシリコン酸化膜32は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。H₂Oガス流量依存性を調べるため、H₂Oガス流量を変化させた。第4実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

【0088】

(成膜条件IV)

(i) 成膜ガス条件

HMD SOガス流量：50 sccm

H₂Oガス流量：0～2000 sccm

ガス圧力：1.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：0 W

低周波電力(380KHz) PLF：150 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：50 nm

このシリコン酸化膜32について、成膜直後の比誘電率(k)と屈折率のH₂Oガス流量依存性を調査した結果を図7に示す。図7の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸はH₂Oガス流量(sccm)を示す。

【0089】

図7によれば、H₂Oガス流量が凡そ400 sccmまではH₂Oガス流量の増加とともに比誘電率も増加した。即ち、H₂Oガス流量0 sccmで比誘電率3.7であったものが、H₂Oガス流量400 sccmで比誘電率4.2となった。H₂Oガス流量400 sccmより大きい範囲では、H₂Oガス流量の増加とともに比誘電率はあまり変化せず、4.2程度で推移した。

【0090】

なお、屈折率に関しては、 H_2O ガス流量が凡そ400 sccmまでは H_2O ガス流量の増加とともにあまり変化せず、ほぼ1.66前後であった。しかし、 H_2O ガス流量400 sccm以降は、 H_2O ガス流量の増加とともに減少した。即ち、 H_2O ガス流量400 sccmで1.66であったものが、 H_2O ガス流量2000 sccmで1.55となった。

【0091】

また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は以下の通りである。

【0092】

(熱処理条件)

(i) 雰囲気ガス： N_2

(ii) 基板加熱温度：450℃

(iii) 処理時間：4時間

その結果を図8に示す。図8の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度 (A/cm^2) を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度 (MV/cm) を示す。その電界強度は印加した電圧より換算したものである。

【0093】

図8によれば、Cuに対する拡散阻止能力は成膜時の H_2O ガス流量に依存することが確認できた。即ち、成膜時の H_2O ガス流量400 sccmの場合、熱処理前には高い電界強度まで急激に立ち上がる現象は見られなかったが、熱処理後には電界強度が低いところで、急激に立ち上がる現象が見られた。このことはCuの拡散により形成膜の絶縁性がなくなっていることを示している。これに対して、成膜時の H_2O ガス流量600 sccm以上では、そのような現象は観察されず、形成膜はCuの拡散阻止能力を保持していることを示している。その H_2O ガス流量600 sccm以上という範囲が、Cuバリア絶縁膜の成膜ガスに関し、シリコン含有有機化合物に対する H_2O ガスの流量比を1.2以上とした根拠である。

【0094】

(5) 第5実施例

第5実施例の絶縁膜はCuバリア絶縁膜の他の一例である。試料は、第4実施

例と同じく銅膜 31 の上に Cu バリア絶縁膜であるシリコン酸化膜 32 a を形成した。そのシリコン酸化膜 32 a は、プラズマ CVD 法により以下の成膜条件で形成された。C₂H₄ ガス流量依存性を調べるため、C₂H₄ ガス流量を変化させた。第 3 実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第 1 実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

【0095】

(成膜条件 V)

(i) 成膜ガス条件

HMDSO ガス流量：50 sccm

H₂O ガス流量：1000 sccm

C₂H₄ ガス流量：0～300 sccm

ガス圧力：1.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：0 W

低周波電力(380KHz) PLF：150 W

(iii) 基板加熱温度：375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：50 nm

このシリコン酸化膜 32 a について、比誘電率 (k) と屈折率の成膜時の C₂H₄ ガス流量依存性を調査した結果を図 9 に示す。図 9 の左側の縦軸は線型目盛りで表した比誘電率を示し、右側の縦軸は線型目盛りで表した屈折率を示す。同じく、横軸は C₂H₄ ガス流量 (sccm) を示す。

【0096】

図 9 によれば、成膜時の C₂H₄ ガス流量に対して比誘電率はあまり変化せず、4.3 乃至 4.4 程度で推移した。なお、屈折率に関しては、C₂H₄ ガス流量の増加とともに増大した。即ち、C₂H₄ ガス流量 0 sccm で 1.62 であったものが、C₂H₄ ガス流量 300 sccm で 1.71 となった。

【0097】

また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリー

ク電流密度を調査した。熱処理条件は第4実施例と同じとした。

【0098】

その結果を図10に示す。図10の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度 (A/cm^2) を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度 (MV/cm) を示す。

【0099】

図10によれば、 C_2H_4 ガス流量0sccm以外は熱処理前より、リーク電流密度が急激な立ち上がりをする電界強度は低下したが、ダメージとなる程度ではなく、Cuに対する拡散阻止能力は成膜時の C_2H_4 ガス流量に依存しないことが確認できた。

【0100】

(6) 第6実施例

第6実施例の絶縁膜はCuバリア絶縁膜の一例である。試料は、第4実施例と同じく銅膜31の上にCuバリア絶縁膜であるシリコン酸化膜32を形成した。そのシリコン酸化膜32は、プラズマCVD法により以下の成膜条件で形成された。第6実施例においても、シリコン酸化膜の成膜前に、第1実施例と同様な条件で銅配線の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。

【0101】

(成膜条件VI)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量: 50 sccm

H₂Oガス流量: 1000 sccm

ガス圧力: 1.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF: 300 W

低周波電力(380KHz) PLF: 25 W

(iii) 基板加熱温度: 375℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚: 50 nm

このシリコン酸化膜 32 について、成膜直後の比誘電率 (k) を調査した結果、3.9 であった。

【0102】

また、同じ成膜条件で作成したシリコン酸化膜について、熱処理前後でのリーク電流密度を調査した。熱処理条件は以下の通りである。

【0103】

(熱処理条件)

(i) 雰囲気ガス： N_2

(ii) 基板加熱温度： $450^{\circ}C$

(iii) 処理時間：4 時間

その結果を図 15 に示す。図 15 の縦軸は対数目盛りで表したリーク電流密度 (A/cm^2) を示し、横軸は線型目盛りで表した電界強度 (MV/cm) を示す。その電界強度は印加した電圧より換算したものである。

【0104】

図 15 によれば、リーク電流は $1 MV/cm$ で $10^{-10} \sim 10^{-9} A/cm^2$ と極めて小さく、かつ絶縁破壊耐性も十分に高い。 Cu に対する拡散阻止能力が高いことを確認することができた。また、 Cu に対する拡散阻止能力に対する成膜時の H_2O ガス流量依存性は上記実施例と同様と考えられる。即ち、シリコン含有有機化合物に対する H_2O ガスの流量比を 1.2 以上とする範囲が好適である。

(第 2 の実施の形態)

次に、図 12 (a) ~ (c)、図 13 (a)、(b)、及び図 14 (a)、(b) を参照して、本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

【0105】

図 14 (b) は、本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体装置を示す断面図である。この半導体装置は、同図に示すように、基板 61 上に下部配線埋込絶縁膜 62 が形成されている。下部配線埋込絶縁膜 62 は、膜厚約 $500 nm$ の SiO_2 膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜 (低誘電率絶縁膜) 62a と、膜厚約 $50 nm$ の SiO_2 膜からなる第 1 の上部保護層 (Cu バリア絶縁膜) 63a とが

積層されてなる。下部配線埋込絶縁膜 62 を貫通する下部配線溝 64 に銅拡散阻止膜である TaN 膜 65a と銅膜 65b とからなる下部配線 65 が埋め込まれている。基板 61 は半導体基板や他の導電層でもよいし、絶縁性基板でもよい。

【0106】

これらの上にビアホール 68 が形成された配線層間絶縁膜 66 と上部配線溝 69 が形成された上部配線埋込絶縁膜 67 が形成されている。

【0107】

配線層間絶縁膜 66 は膜厚約 50 nm の SiO₂ 膜からなる第 2 の下部保護層 (Cu バリア絶縁膜) 66a と、膜厚約 500 nm の SiO₂ 膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜 (低誘電率絶縁膜) 66b と、膜厚約 50 nm の SiO₂ 膜からなる第 2 の上部保護層 (Cu バリア絶縁膜) 66c とから構成されている。上部配線埋込絶縁膜 67 は、膜厚約 500 nm の SiO₂ 膜からなる低誘電率を有する主たる絶縁膜 (低誘電率絶縁膜) 67a と、膜厚約 50 nm の SiO₂ 膜からなる第 3 の上部保護層 (Cu バリア絶縁膜) 67b とから構成されている。

【0108】

上部配線溝 69 はビアホール 68 よりも大きい開口面積を有し、ビアホール 68 と接続するように形成されている。ビアホール 68 と上部配線溝 69 内には、よく知られたデュアルダマシン法により銅拡散阻止膜である TaN 膜 70a と銅膜 70b とからなる接続導体 70 と同じく銅拡散阻止膜である TaN 膜 70a と銅膜 70b とからなる上部配線 71 が一体的に埋め込まれている。そして、最上部全面はこの発明に係る SiO₂ 膜からなる最上部保護層 (Cu バリア絶縁膜) 72 によって被覆されている。

以上の低誘電率絶縁膜及び Cu バリア絶縁膜はすべて本発明に係る絶縁膜である。

【0109】

次に、図 12 (a) ~ (c)、図 13 (a)、(b)、及び図 14 (a)、(b) を参照して本発明の第 2 の実施の形態に係る半導体装置の製造方法を説明する。図 1 の成膜装置を用いるものとする。

【0110】

まず、図12(a)に示すように、成膜装置のチャンバ1内に基板61を搬入し、基板61上に、低誘電率を有する膜厚約500nmのSiO₂膜62を形成する。SiO₂膜62は下部配線埋込絶縁膜の主たる絶縁膜となる。成膜ガス条件は、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物、例えばHMDSOガス流量を50 sccm、H₂Oガス流量を1000 sccmとし、そのガス圧力を1.75Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数380kHzの低周波電力(PLF)を印加せず、周波数13.56MHzの高周波電力(PHF)を300W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第1実施例の成膜条件Iに相当する。さらに、成膜後、第3実施例の形成膜に対するプラズマ処理、又は窒素或いは不活性ガス雰囲気中での形成膜に対するアニール処理と、形成膜の表面層除去処理と、減圧中でのCH₃基を有する処理ガスによる形成膜に対する耐水性処理とを同じチャンバ1内で行う。なお、下記するように引き続きバリア絶縁膜を形成する場合、耐水性処理は適宜省略することも可能である。

引き続き、大気に曝さないで、同じチャンバ1内で、成膜ガスとしてシロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物、例えばHMDSOガスとH₂Oを用いたプラズマCVD法により、膜厚約50nmのSiO₂膜(Cuバリア絶縁膜)63を形成する。成膜ガス条件は、HMDSOガス流量を50 sccm、H₂Oガス流量を1000 sccmとし、そのガス圧力を1.0Torrとする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数13.56MHzの高周波電力(PHF)を印加せず、周波数380kHzの低周波電力(PLF)を150W印加する。また、基板温度を375℃とする。この成膜条件は、第1の実施の形態の第4実施例の成膜条件IVに相当する。成膜されたSiO₂膜63は、周波数1MHzで測定した比誘電率が凡そ4.2であり、電界強度4MV/cmのときリーク電流が10⁻⁶A/cm²であった。

【0111】

次いで、チャンバ1内から基板61を外部に取り出し、SiO₂膜63上に化学増幅レジストなどからなるレジスト膜を形成する。次いで、フォトリソグラフィ法により配線溝を形成すべき領域にレジスト膜の開口部を形成し、図12(b)に示すように、マスク73aを形成する。このとき、SiO₂膜63は窒素を含まない

ので、レジスト膜 73a の架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク 73a を形成することができる。次いで、図 12 (b) に示すように、マスク 73a に基づいて SiO₂ 膜 63 及び 62 をエッチングして配線溝 64 を形成する。SiO₂ 膜 63a は保護層となる。

【0112】

次に、図 12 (c) に示すように、配線溝 64 の内面に銅拡散阻止膜として TaN 膜 65a を形成する。続いて、図示しない銅シード層を形成した後、銅膜 65b を埋め込んで、TaN 膜及び Ta 膜 65a と、銅膜 65b とからなる下部配線 65 を形成する。

【0113】

次いで、成膜前に、銅膜 65b 表面の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。その処理方法は、平行平板型プラズマ励起 CVD 装置を用い、NH₃ を流量 500 sccm で導入してガス圧力を 1 Torr に調整し、周波数 13.56 MHz の電力を印加して NH₃ をプラズマ化し、基板 61 を 375℃ に加熱した状態で銅膜 65b をそのプラズマに接触させる。

次に、成膜装置のチャンバ 1 内に基板 61 を搬入し、図 13 (a) に示すように、下部配線 65 を被覆する SiO₂ 膜からなる保護層 (Cu バリア絶縁膜) 66a を形成する。保護層 66a に関し、成膜条件は、HMD SO ガス流量を 50 sccm、H₂O ガス流量を 1000 sccm、C₂H₄ ガス流量を 100 sccm とし、そのガス圧力を 1.0 Torr とする。成膜ガスのプラズマ化条件は、周波数 13.56 MHz の高周波電力 (PHF) を印加せず、周波数 380 kHz の低周波電力 (PLF) を 150 W 印加する。また、基板温度を 375℃ とする。この成膜条件は、第 1 の実施の形態の第 5 実施例の成膜条件 V に相当する。

その後、この保護層 66a 上に、配線層間絶縁膜 66 の主たる絶縁膜となる、膜厚約 500 nm の SiO₂ 膜からなる絶縁膜 (低誘電率絶縁膜) 66b、及び膜厚約 50 nm の SiO₂ 膜からなる保護層 (Cu バリア絶縁膜) 66c を、同じチャンバ 1 内で連続形成し、接続導体を埋め込むための配線層間絶縁膜 66 を形成する。

主たる絶縁膜 66b に関し、下部配線埋込絶縁膜 62 の成膜条件、及び成膜後の膜の処理条件と同じとする。また、保護層 66c に関し、保護層 66a の成膜条件と同じとする。

続いて、同じようにして保護層 66c 上に配線埋込絶縁膜の主たる絶縁膜となる、 SiO_2 膜からなる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）67a、及び SiO_2 膜からなる保護層（Cuバリア絶縁膜）67bを同じチャンバ1内で連続形成し、上部配線を埋め込む配線埋込絶縁膜 67 を形成する。主たる絶縁膜 67a に関し、下部配線埋込絶縁膜 62 の成膜条件、及び成膜後の膜の処理条件と同じとする。保護層 67b に関し、保護層 66a の成膜条件と同じとする。

【0114】

次に、成膜装置のチャンバ1内から基板 61 を外部に取り出し、図 13 (b) 乃至図 14 (b) に示すように、良く知られたデュアルダマシン法により、接続導体 70 と上部配線 71 を形成する。以下に、デュアルダマシン法を詳細に説明する。

【0115】

即ち、保護層 67b 上にレジスト膜を形成した後、フォトリソグラフィー法によりビアホールを形成すべき領域にレジスト膜の開口部を形成し、図 13 (b) に示すように、マスク 73b を形成する。このとき、保護層 67b は窒素を含まないので、レジスト膜 73b の架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク 73b を形成することができる。

次いで、レジスト膜 73b の開口部を通して保護層 67b 及び絶縁膜 67a、保護層 66c 及び絶縁膜 66b をエッチングし、貫通させる。これにより、配線層間絶縁膜 66 のうち保護層 66c 及び主たる絶縁膜 66b に開口部 68 が形成される。

【0116】

次に、保護層 67b 上に別のレジスト膜を形成し、配線溝を形成すべき領域に開口部を形成し、図 14 (a) に示すように、マスク 73c を形成する。このとき、保護層 67b、絶縁膜 67a、保護層 66c、絶縁膜 66b 及び保護層 66

aは窒素を含まないので、レジスト膜73cの架橋反応は窒素による過剰な架橋反応が抑制されて露光範囲により決まる領域だけに生じるため、寸法精度の良いマスク73cを形成することができる。

次いで、このマスク73cの開口部は最初の開口部の開口面積よりも大きく、かつ最初の開口部を含むように形成される。次いで、マスク73cの開口部を通して保護層67b及び絶縁膜67aをエッチングし、貫通させる。このとき、下地の保護層66cは C_2H_4 ガスを含む成膜ガスにより成膜されているので、主たる絶縁膜67aのエッチングガスに対してエッチング耐性を有し、このため、保護層66cでエッチングが停止される。これにより、配線埋込絶縁膜67に配線溝69が形成される。その後、保護層66aをエッチングして、配線層間絶縁膜66を貫通するビアホール68を形成する。これにより、ビアホール68底部に下部配線65が露出し、ビアホール68を通して下部配線65と配線溝69とが繋がる。

【0117】

次に、図14(b)に示すように、Ta_xN膜及びTa膜70aをビアホール68と配線溝69の内面に形成した後、図示しない銅シード層を形成し、更にその上に銅膜70bを埋め込んで、接続導体70と上部配線71を形成する。以上が所謂デュアルダマシン法である。

【0118】

次に、成膜前に、銅膜65b表面の前処理条件と同じ条件で、銅膜70b表面の前処理を行い、表面酸化膜を除去した。次いで、保護層63又は66aと同じ成膜方法により、全面にSiO₂膜からなる保護層72を形成する。以上により、銅膜を主とする多層配線を有する半導体装置が完成する。

【0119】

以上のように、この第2の実施の形態の半導体装置の製造方法によれば、主たる絶縁膜62a、66b、67aは、第1の実施の形態の第1実施例の成膜条件Iで成膜し、成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、表面層除去処理と、耐水性処理とを行っている。即ち、第1の実施の形態の第3実施例類似の成膜条件で作成されているため、主たる絶縁膜62a、66b、67aは2.5以下の低

誘電率を有し、かつ耐湿性が高くなっている。また、保護層 63a、66a、66c、67b、72 は第 1 の実施の形態の第 4 及び第 5 実施例の成膜条件 IV 又は V で形成されているため、Cu に対して高い拡散阻止能力を有する。

しかも、表面に露出する絶縁膜 66b、67a や保護層 66a、66c、67b が窒素を含まないので、フォトリソグラフィ法により下部配線溝 64、ビアホール 68、及び上部配線溝 69 を形成する際に、寸法精度の良いマスク 73c を形成することができる。

さらに、配線層間絶縁膜 66 及び配線埋込絶縁膜 67 を下から順に開口面積が大きくなるように貫通させて、ビアホール 68 とビアホール 68 と繋がった配線溝 69 とを交互に形成している。即ち、保護層 66c は主たる絶縁膜 67a を選択的にエッチングする際にエッチングされる絶縁膜 67a の下地となる。この発明が適用される保護層 66c は C_2H_4 を含む成膜ガスにより形成されているため、主たる絶縁膜 67a のエッチャントに対してエッチングストップとして有効に機能するとともに、下層の絶縁膜 66b の過剰エッチングに対するマスクとして有効に機能する。

【0120】

(第 3 の実施の形態)

次に、本発明の第 3 の実施の形態に係る半導体装置及びその製造方法を説明する。

図 14 (b) の半導体装置と類似の構造を、第 3 の実施の形態に係る半導体装置に適用することができる。

この場合、主たる絶縁膜 62a、66b、67a が本実施形態の低誘電率絶縁膜に対応し、保護層 63a、66a、66c、67b、72 が本実施形態のバリア絶縁膜に対応する。

また、図 12 (a) ~ (c)、図 13 (a)、(b)、及び図 14 (a)、(b) の半導体装置の製造方法と類似の方法を、第 3 の実施の形態に係る半導体装置の製造方法に適用することができる。

この場合、主たる絶縁膜 62a、66b、67a に対応する低誘電率絶縁膜は下記の成膜条件で成膜する。

【0121】

(成膜条件)

(i) 成膜ガス条件

HMDSOガス流量：50 sccm

H₂Oガス流量：1000 sccm

ガス圧力：2.0 Torr

(ii) プラズマ化条件

高周波電力(13.56MHz) PHF：300 W

低周波電力(380KHz) PLF：0 W

(iii) 基板加熱温度：300℃

(iv) 成膜されたシリコン酸化膜

膜厚：700 nm

成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、表面層の除去処理と、耐水性処理とを行う。また、保護層 63a、66a、66c、67b、72に対応するバリア絶縁膜は第1の実施の形態の第6実施例の成膜条件VIで形成する。

【0122】

以上のような本発明の第3の実施の形態によれば、上記成膜条件で低誘電率絶縁膜成膜し、成膜後にプラズマ処理又はアニール処理と、表面層の除去処理と、耐水性処理とを行うため、低誘電率絶縁膜は2.4前後の低誘電率を有し、かつ耐湿性が高くなっている。また、バリア絶縁は第1の実施の形態の第6実施例の成膜条件VIで形成されるため、Cuに対して高い拡散阻止能力を有する。

【0123】

以上、実施の形態によりこの発明を詳細に説明したが、この発明の範囲は上記実施の形態に具体的に示した例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の上記実施の形態の変更はこの発明の範囲に含まれる。

【0124】

例えば、第2の実施の形態では、主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）62a、66b、67aの成膜条件を、第1の実施の形態における第1実施例と第3実施例に記載の条件としているが、第1の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜

変更して適用することができる。また、第3の実施の形態における、主たる絶縁膜（低誘電率絶縁膜）62a、66b、67aの成膜条件は、第1の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜変更して適用することができる。

【0125】

また、保護層（Cuバリア絶縁膜）63a、66a、66c、67b、72の成膜条件を、第1の実施の形態における第4実施例、第5実施例、第6実施例に記載の条件としているが、第1の実施の形態で説明した成膜条件の範囲で適宜変更して適用することができる。

【0126】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、低誘電率絶縁膜の成膜において、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O を含み、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の流量比を4以上に、かつガス圧力を1.5 Torr以上になるように調整して成膜ガスを生成し、その成膜ガスに好ましくは周波数1 MHz以上の高周波電力を印加してプラズマを生成し、好ましくは400℃以下に加熱した基板上に成膜している。さらに、成膜後、He等に好ましくは周波数1 MHz未満の電力を印加してプラズマを生成し、そのプラズマにより形成膜に対してプラズマ処理し、又は窒素ガス等を用いて400℃以上の温度でアニール処理している。これにより、低誘電率絶縁膜において、2.4乃至2.5と低い比誘電率を維持しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。さらに、形成膜の表面層を除去した後に露出した吸湿性が高い可能性がある膜に対して、 CH_3 基を有する処理ガスの減圧雰囲気中で加熱する耐水性処理を行うことにより、さらに、耐湿性に優れた特性を得ることができる。

【0127】

また、低誘電率絶縁膜とともに用いるCuバリア絶縁膜においては、シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一と H_2O を含み、シリコン含有有機化合物に対する H_2O の

流量比を12以上と高めて成膜ガスを生成し、好ましくは周波数1MHz以下の低周波電力で基板バイアスするとともにその成膜ガスに印加してプラズマを生成し、200乃至400℃に昇温した基板上に成膜している。以上の成膜条件とすることで、Cuの拡散を阻止する機能を高めた、さらに膜質の良い膜を形成しつつ、窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられるプラズマCVD装置の構成を示す側面図である。

【図2】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜、及びCuバリア絶縁膜の成膜工程について示すフローチャートである。

【図3】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に用いられる低誘電率絶縁膜、及びCuバリア絶縁膜の成膜ガスに関し、特に有効なガスの組み合わせについて示す表である。

【図4】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第1実施例の成膜条件Iで形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率のH₂O依存性を示すグラフである。

【図5】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第2実施例の成膜条件IIで形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率のC₄F₈依存性を示すグラフである。

【図6】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第3実施例の成膜条件IIIで形成されたシリコン酸化膜に関し、成膜後のプラズマ処理前後におけるその比誘電率及び屈折率のH₂O依存性を示すグラフである。

【図 7】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4 実施例の成膜条件 IV で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の H_2O 依存性を示すグラフである。

【図 8】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4 実施例の成膜条件 IV で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

【図 9】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 5 実施例の成膜条件 V で形成されたシリコン酸化膜に関し、その比誘電率及び屈折率の C_2H_4 依存性を示すグラフである。

【図 10】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 5 実施例の成膜条件 V で形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

【図 11】

本発明の第 1 の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第 4、第 5 実施例に用いた試料の構造を示す断面図である。

【図 12】

(a) 乃至 (c) は、本発明の第 2 及び第 3 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 1) である。

【図 13】

(a)、(b) は、本発明の第 2 及び第 3 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 2) である。

【図 14】

(a)、(b) は、本発明の第 2 及び第 3 の実施の形態の半導体装置及びその製造方法について示す断面図 (その 3) である。

【図 15】

本発明の第1の実施の形態である半導体装置の製造方法に係る、第6実施例の成膜条件VIで形成されたシリコン酸化膜に関し、加熱処理前後におけるリーク電流密度の電界強度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 排気配管
- 5 バルブ
- 6 排気装置
- 7 高周波電力供給電源 (R F 電源)
- 8 低周波電力供給電源
- 9 a 配管
- 9 b ~ 9 h 分岐配管
- 10 a ~ 10 o 開閉手段
- 11 a ~ 11 g 流量調整手段
- 12 ヒータ
- 21 基板
- 31 銅膜
- 32、32 a シリコン酸化膜
- 61 下地基板
- 62 下部配線埋込絶縁膜
- 62 a、66 b、67 a 主たる絶縁膜 (低誘電率絶縁膜)
- 63 a、66 a、66 c、67 b 保護層 (Cuバリア絶縁膜)
- 64 下部配線溝
- 65 下部配線
- 65 b、70 b 銅膜
- 66 配線層間絶縁膜
- 67 上部配線埋込絶縁膜

6 8 開口部

6 9 上部配線溝

7 3 a、7 3 b、7 3 c マスク

1 0 1 成膜装置

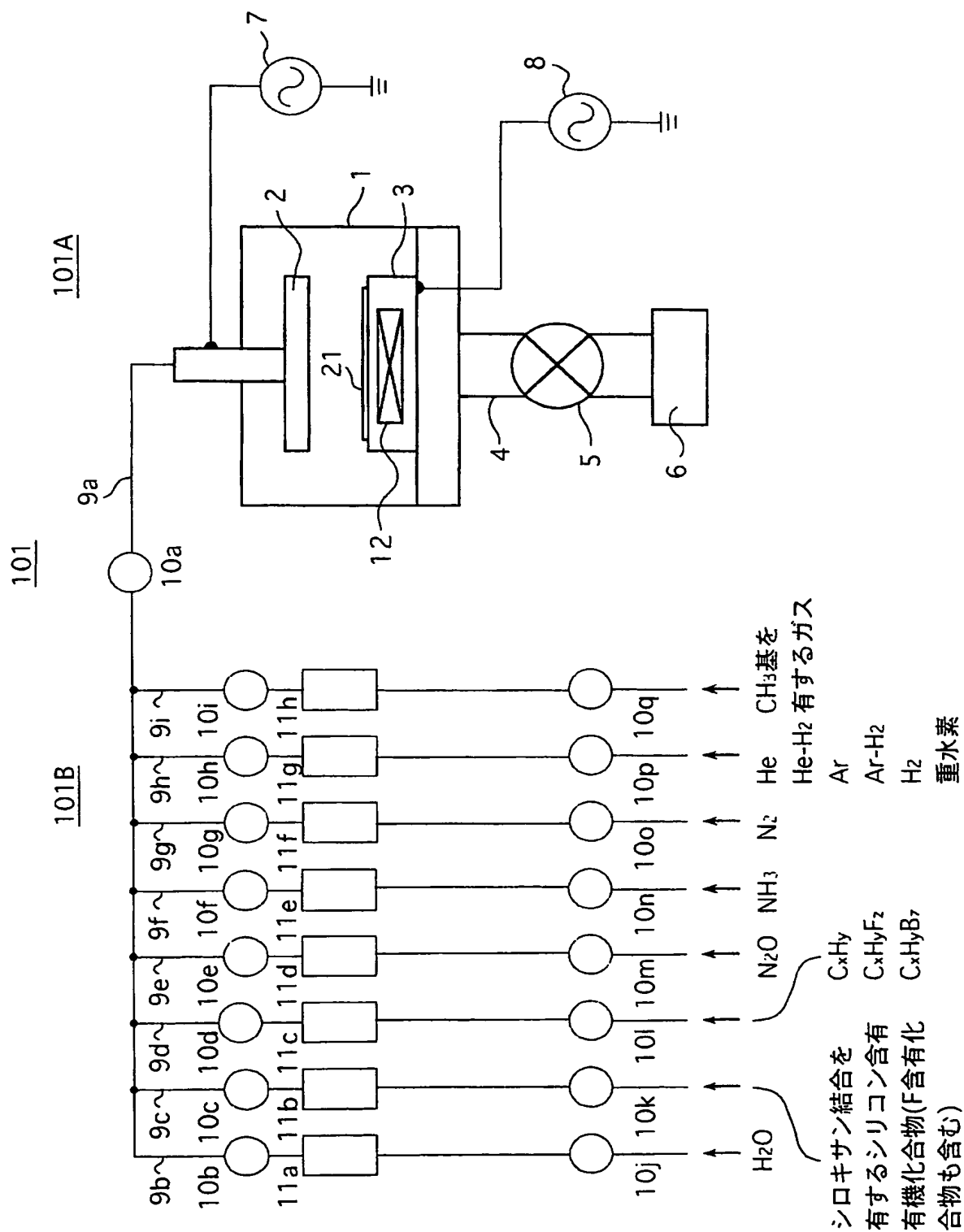
1 0 1 A 成膜部

1 0 1 B 成膜ガス及び処理ガス供給部

【書類名】

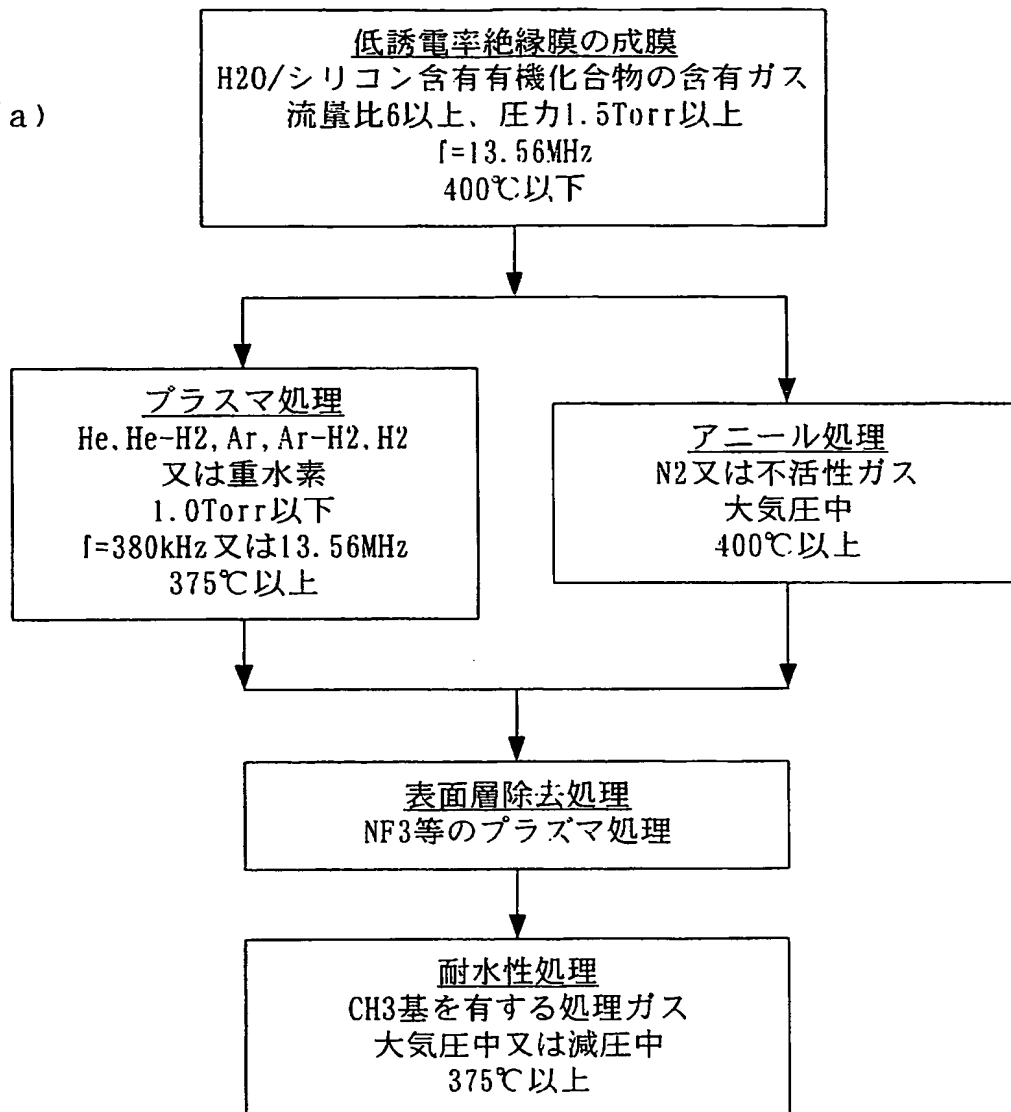
図面

【図 1】

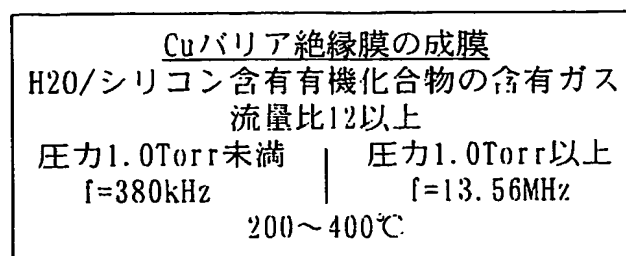


【図 2】

(a)



(b)

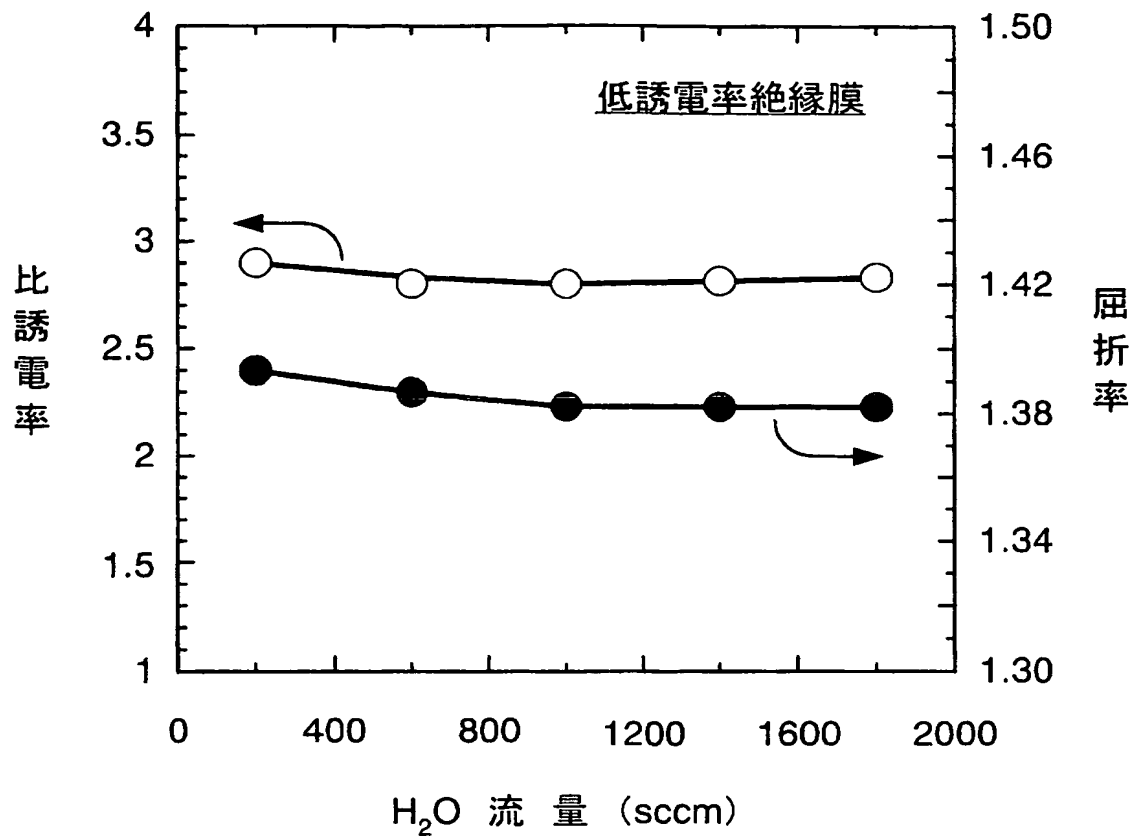


【図 3】

形成膜の表示	1 (2)	3 (4)	5 (6)	7 (8)	9 (10)	11 (12)	13 (14)
形成膜種類	Low-k	Low-k	バリア	バリア	バリア	バリア	バリア
H ₂ O	○	○	○	○	○	○	○
シリコン含有有機化合物	○	○	○	○	○	○	○
C _x H _y , C _x H _y F _z , C _x H _y B _z	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)	(○)
N ₂ O				○			○
NH ₃					○		○
N ₂						○	
プラズマ処理	○						
アニール処理		○					
表面層除去処理	(○)	(○)					
耐水性処理	(○)	(○)					

- 注 1) 形成膜種類欄の「Low-k」は低誘電率絶縁膜を表し、「バリア」はバリア絶縁膜を表す。
- 注 2) C_xH_y, C_xH_yF_z, C_xH_yB_z欄の (○) は、C_xH_y, C_xH_yF_z又はC_xH_yB_zを添加する場合と添加しない場合の両方を含むことを表す。
- 注 3) 表面層除去処理欄及び耐水性処理欄の (○) は、当該処理を行う場合と行わない場合の両方を含むことを表す。
- 注 4) バリア絶縁膜に関し、場合により、プラズマ処理欄のプラズマ処理又はアニール処理欄のアニール処理を行ってもよい。さらに、耐水性処理欄の耐水性処理を加えてもよい。

【図4】

成膜条件 I

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

 H_2O ガス流量: 200~1800sccm

ガス圧力: 1.75Torr

(ii) プラズマ化条件

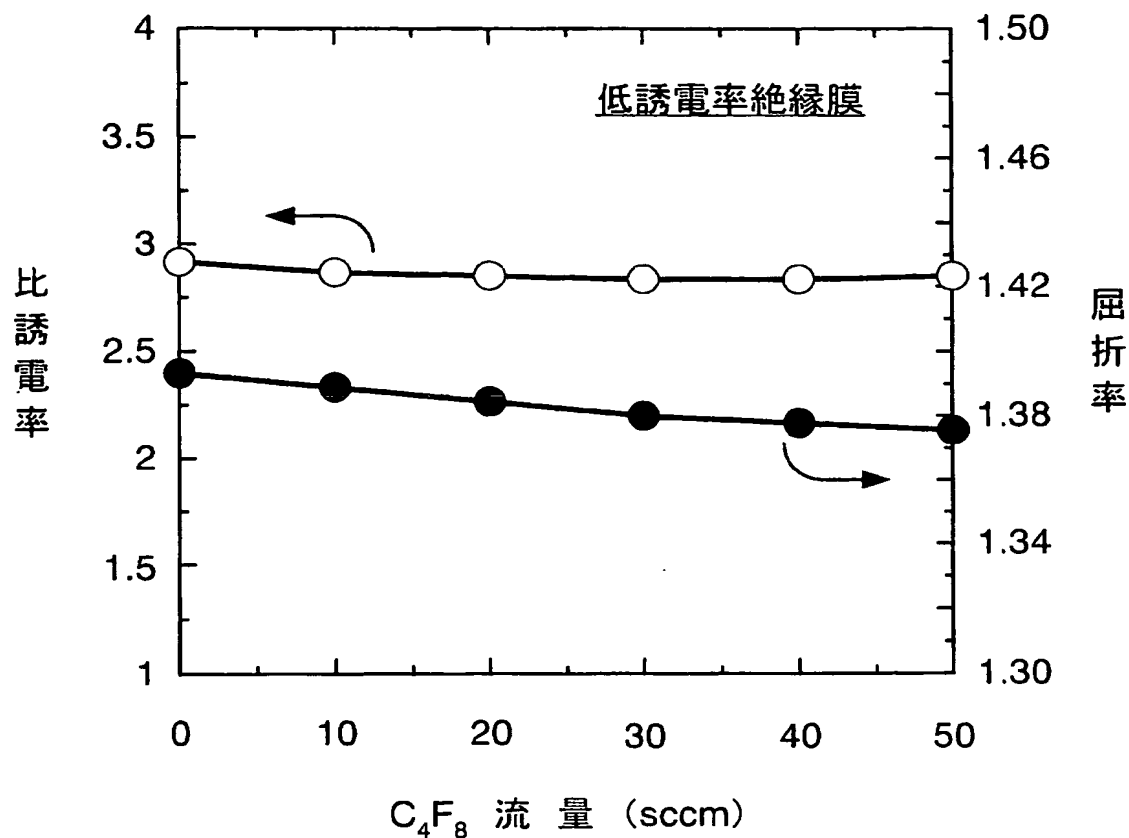
PHF: 300W

PLF: 0W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜膜厚: 700nm

【図5】

成膜条件Ⅱ

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

 H_2O ガス流量: 1000sccm C_4F_8 ガス流量: 0~50sccm

ガス圧力: 1.5Torr

(ii) プラズマ化条件

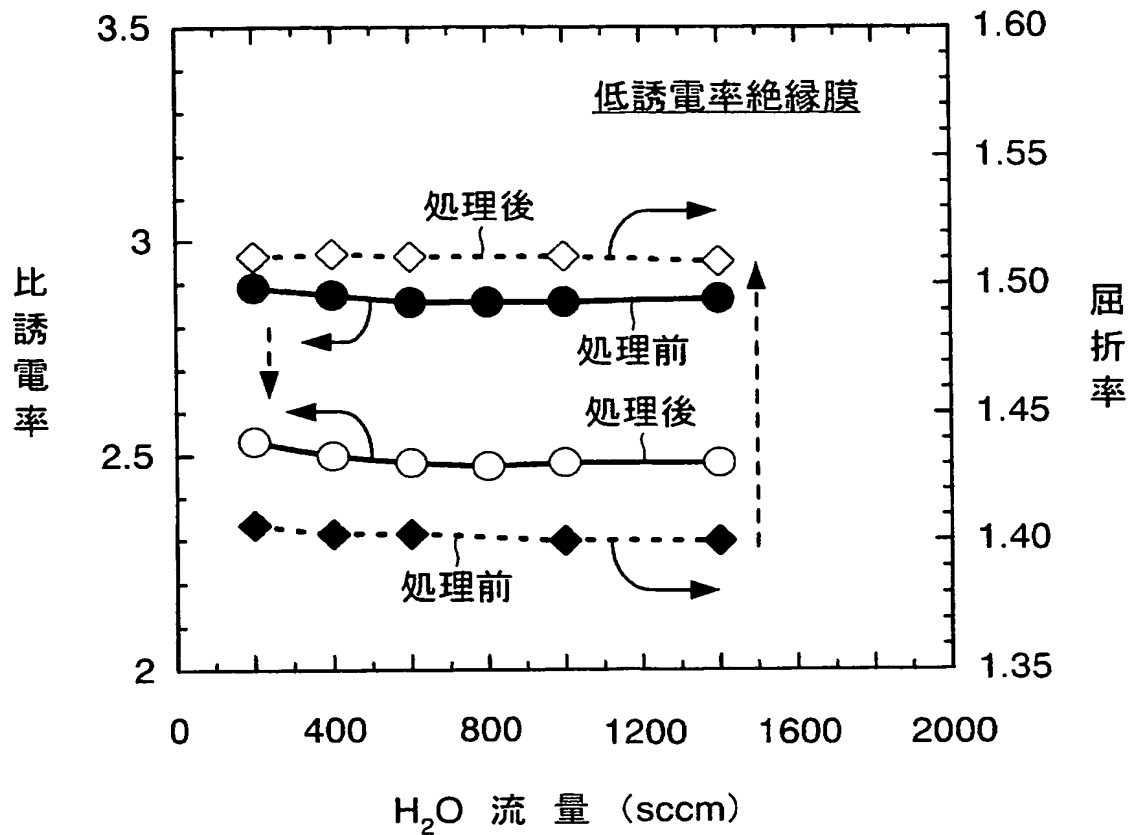
PHF: 300W

PLF: 0W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜膜厚: 500nm

【図 6】

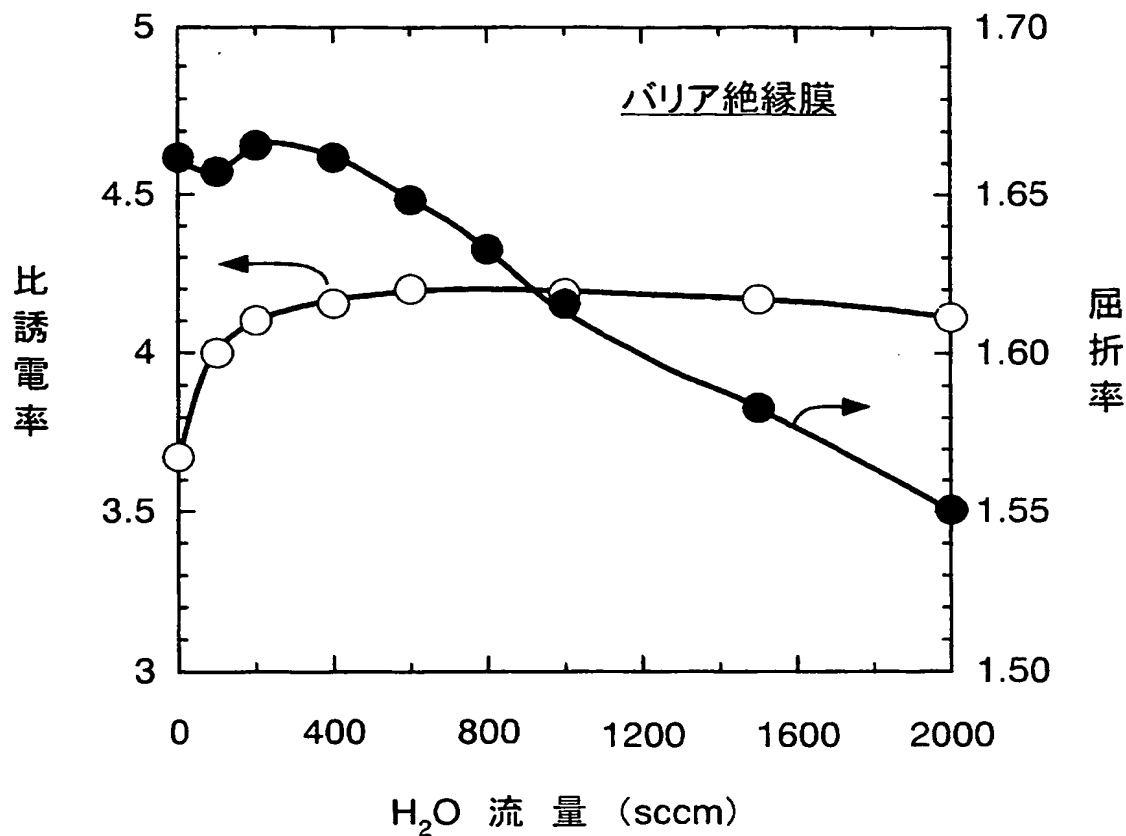
He-H₂プラズマ処理前後の特性変動成膜条件Ⅲ

- (i) 成膜ガス
 - HMDSOガス流量: 50sccm
 - H₂Oガス流量: 200~1400sccm
 - ガス圧力: 2Torr
- (ii) プラズマ化条件
 - PHF: 300W
 - PLF: 0W
- (iii) 基板温度: 200°C
- (iv) 形成膜膜厚: 700nm

プラズマ処理条件Ⅰ

- (i) 雰囲気
 - ガス: He-H₂
 - 圧力: 0.5Torr
- (ii) プラズマ化条件
 - PHF: 400W
- (iii) 基板温度: 375°C
- (iv) 処理時間: 2分

【図7】

成膜条件IV

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

H₂Oガス流量: 0~2000sccm

ガス圧力: 1Torr

(ii) プラズマ化条件

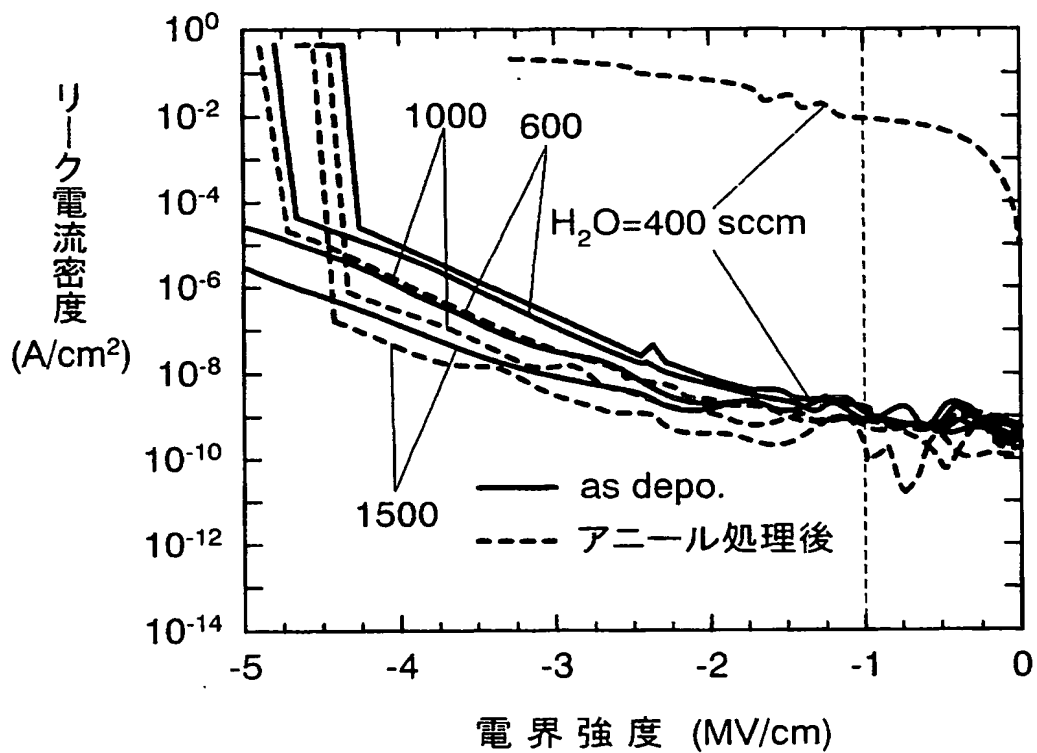
PHF: 0W

PLF: 150W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜膜厚: 50nm

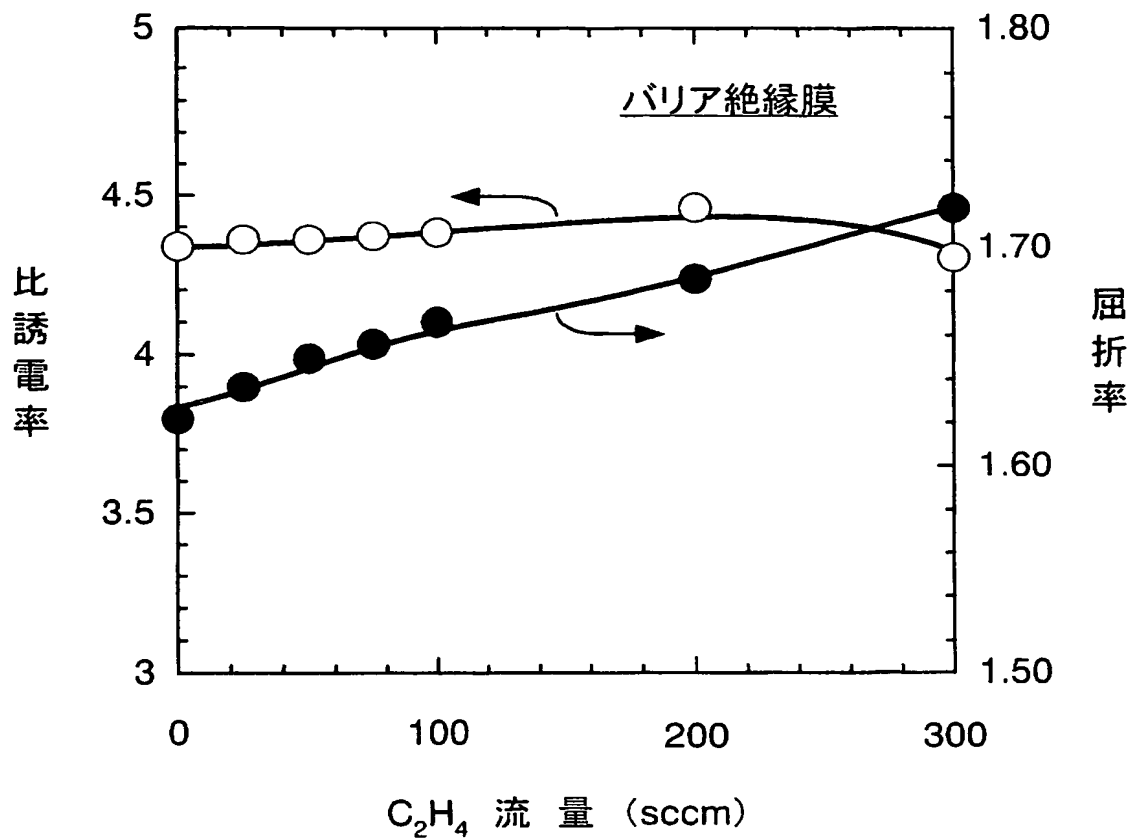
【図8】



熱処理条件

- (i) 雰囲気: N₂ガス
- (ii) 処理温度: 450°C
- (iii) 処理時間: 4時間

【図9】

成膜条件 V

(i) 成膜ガス

HMDSOガス流量: 50sccm

 H_2O ガス流量: 1000sccm C_2H_4 ガス流量: 0~300sccm

ガス圧力: 1Torr

(ii) プラズマ化条件

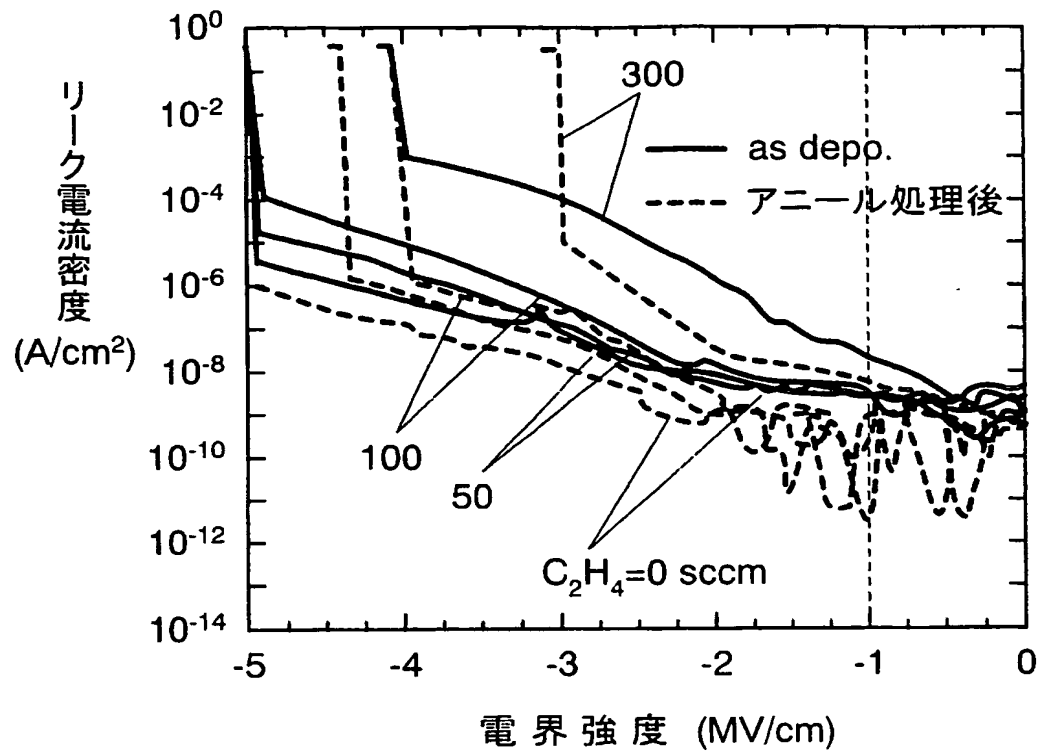
PHF: 0W

PLF: 150W

(iii) 基板温度: 375°C

(iv) 形成膜膜厚: 50nm

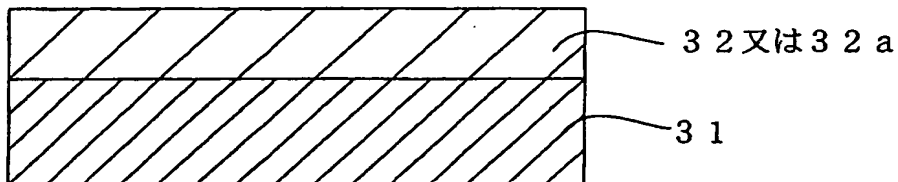
【図 10】



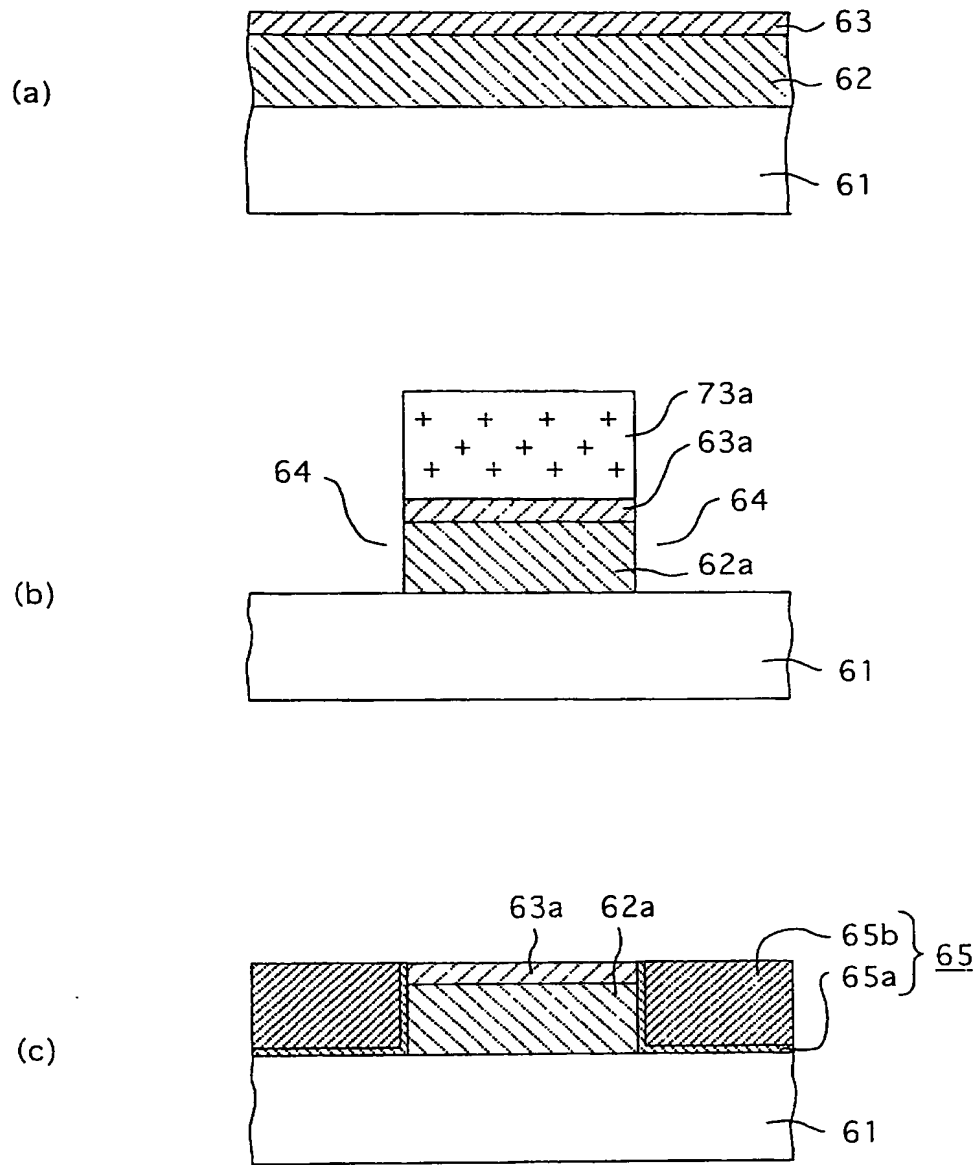
熱処理条件

- (i) 雰囲気: N₂ガス
- (ii) 処理温度: 450°C
- (iii) 処理時間: 4時間

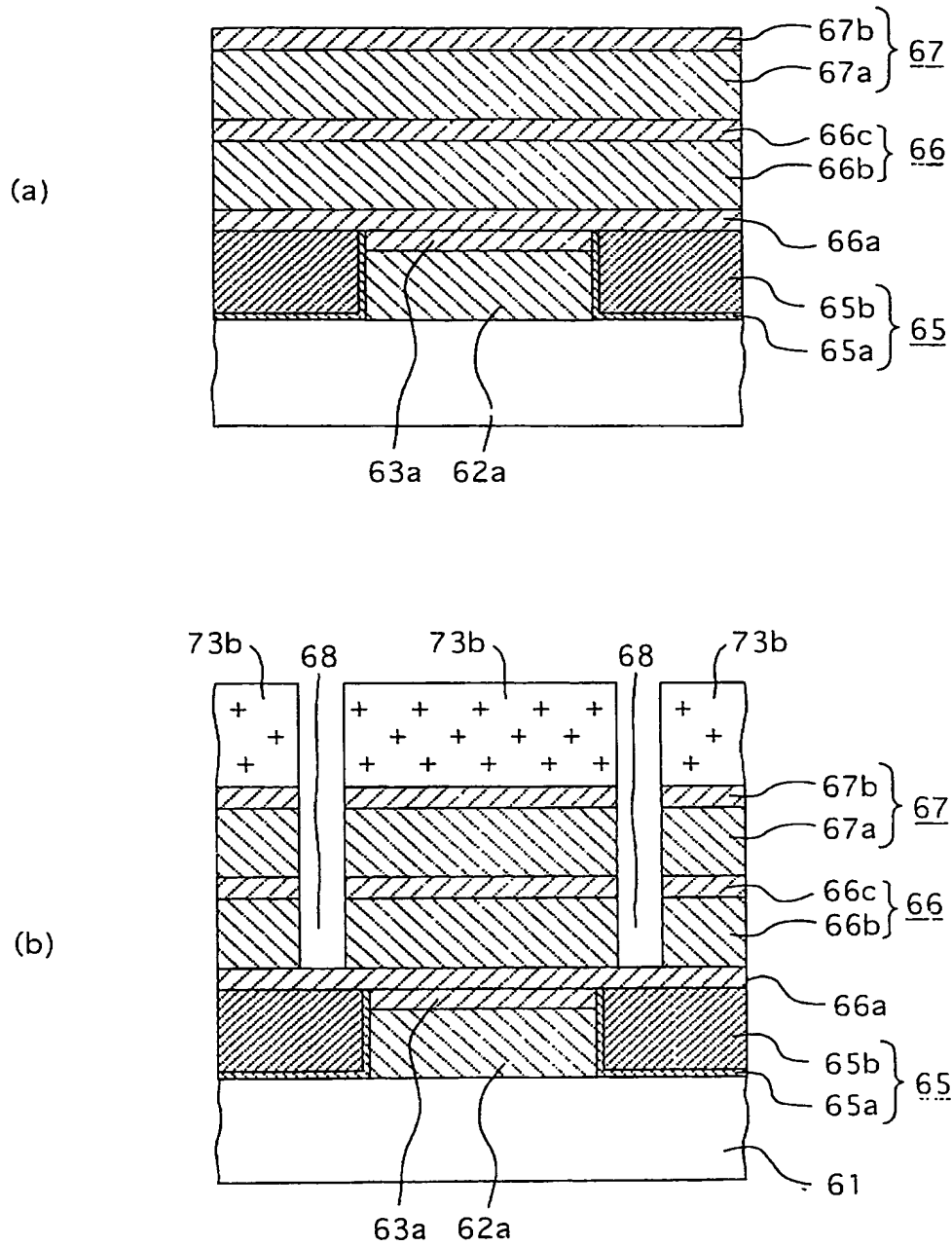
【図 11】



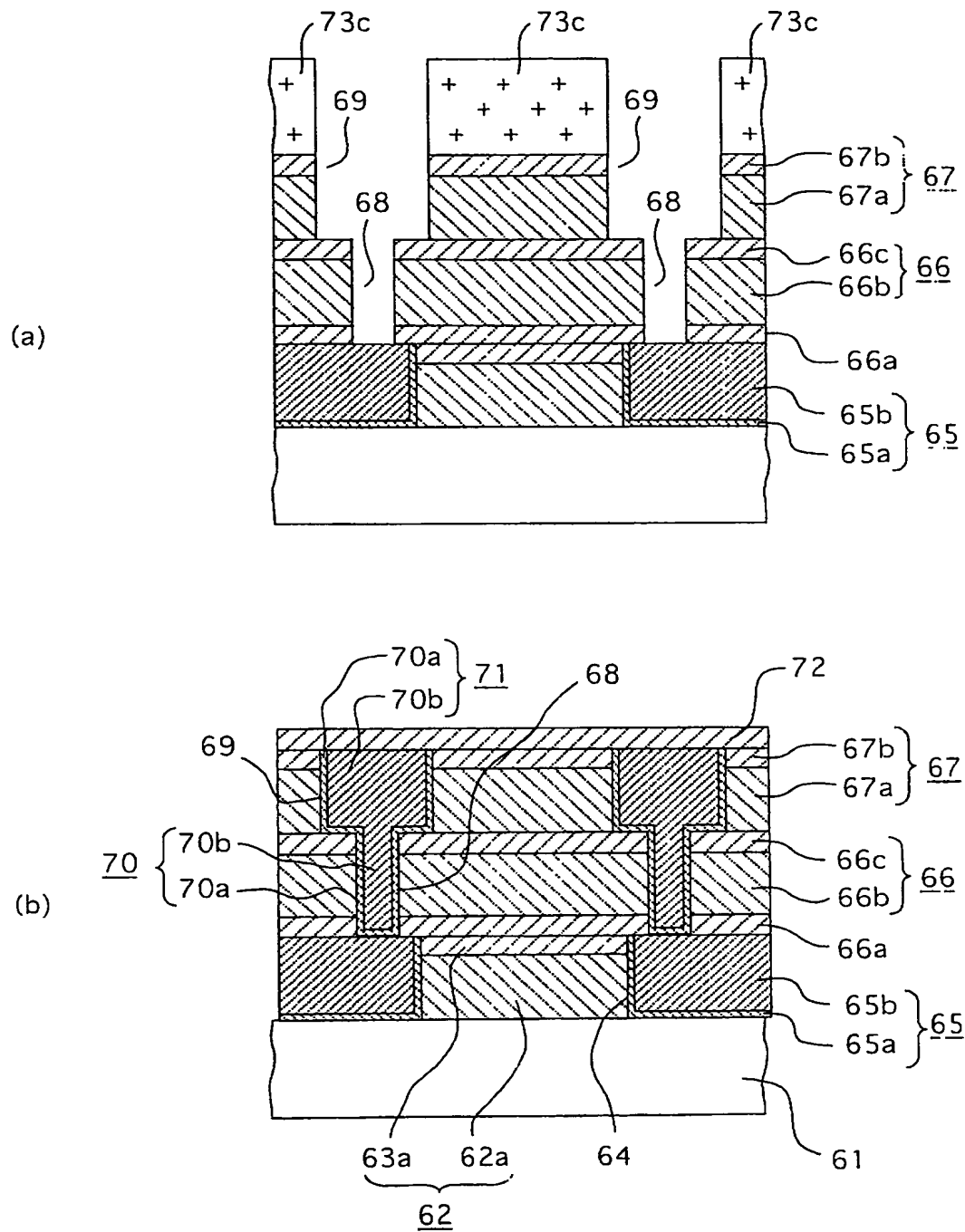
【図 12】



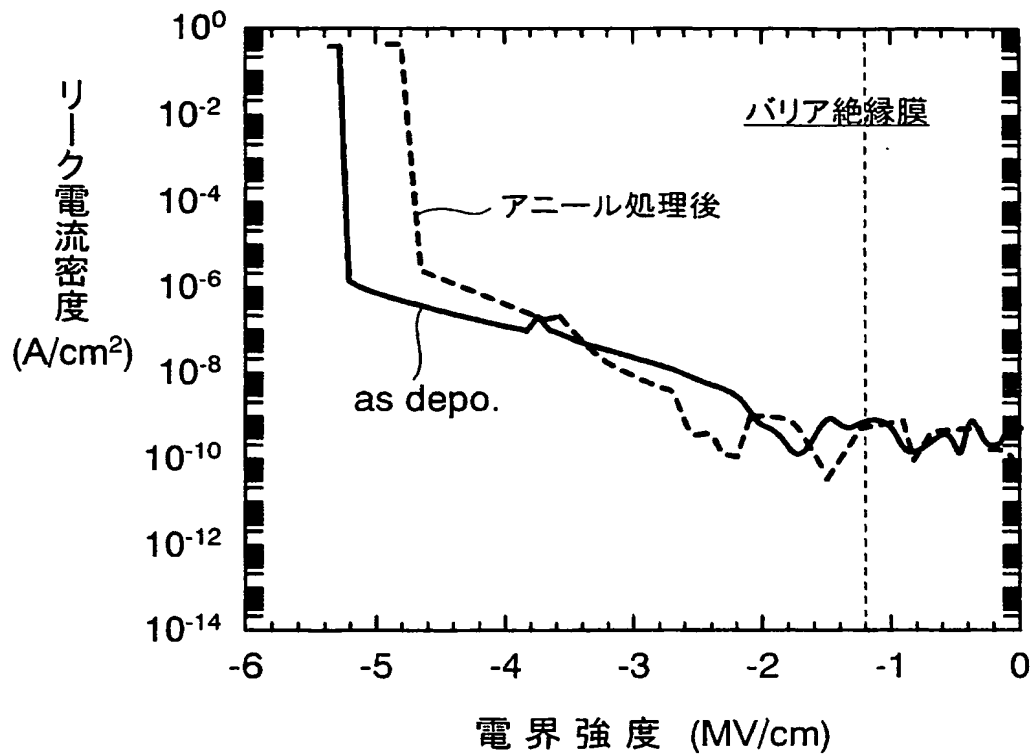
【図 13】



【図 14】



【図15】

成膜条件 VI

- (i) 成膜ガス
 - HMDSOガス流量: 50sccm
 - H₂Oガス流量: 1000sccm
 - ガス圧力: 1.0Torr
- (ii) プラズマ化条件
 - PHF: 300W
 - PLF: 25W
- (iii) 基板温度: 375°C
- (iv) 形成膜膜厚: 50nm

熱処理条件

- (i) 雰囲気: N₂ガス
- (ii) 処理温度: 450°C
- (iii) 処理時間: 4時間

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低誘電率絶縁膜の機能を維持しつつ、形成膜中に窒素を含まないようにし、或いはレジストの架橋反応に影響を与えない程度に窒素含有量を抑制することができる半導体装置の製造方法を提供するものである。

【解決手段】 シロキサン結合を有するシリコン含有有機化合物又は CH_3 基を有するシリコン含有有機化合物のうち何れか一に対する H_2O の流量比を4以上とし、かつ圧力を1.5 Torr以上に調整して、成膜ガスを生成する工程と、成膜ガスに電力を印加してプラズマ化し、反応させて昇温した被成膜基板上に低誘電率絶縁膜を形成する工程と、 He 、 Ar 、 H_2 又は重水素のうち少なくとも何れか一を含む処理ガスをプラズマ化し、低誘電率絶縁膜を処理ガスのプラズマに接触させる工程とを有する。

【選択図】 図2

特願 2003-010026

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391007873]

1. 変更年月日

1990年12月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区港南2-13-29

氏 名

株式会社半導体プロセス研究所

2. 変更年月日

2003年 6月 3日

[変更理由]

住所変更

住 所

千葉県市川市二俣717番地30号 アベックスビル4階

氏 名

株式会社半導体プロセス研究所